

OM
ZIRKONIUM
OCH DESS FÖRENINGAR.

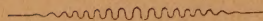
AKADEMISK AFHANDLING,

SOM FÖR ERHÅLLANDE AF FILOSOFISK DOKTORSGRAD VID LUNDS UNIVERSITET MED
VEDERBÖRLIGT TILLSTÅND TILL OFFENTLIG GRANSKNING FRAMSTÄLLES
Å KEMISKA LÄROSALEN LÖRDAGEN DEN 24 FEBR. 1883 KL. 10 F. M.

AF

MATS WEIBULL.

FIL. LICENTIAT, AMANUENS VID KEM. LABORATORIET.



LUND 1883.
FR. BERLINGS BOKTRYCKERI OCH STILGJUTERI.

Om zirkonium och dess föreningar

af

MATS WEIBULL.

Mineralet zirkon, hvori zirkonjorden först uppmärksammades, kallades af WERNER Silex Circonius, och i sitt mineralsystem gaf han det plats jämte diamant och krysoberyll *). KLAPROTH, som 1789 närmare undersökte samma mineral, påträffade däri en jordart, som genom sitt förhållande till fixa alkalier och till amoniak betydligt skilde sig både från kalk, talk och lerjord, de då kända oxider, med hvilka den till det yttre närmast öfverensstämde. Han påvisade äfven att samma jordart, af honom kallad zirkonjord, ingår i de af gammalt såsom ädelstenar bekanta hyacinterna. En analys, som BERGMAN å dem anställt, gaf:

Lerjord	40.
Kiselsyra	25.
Kalk	20.
Järnoxid	13.
	98.

Men KLAPROTH visade att de, liksom zirkonerna, bestodo af zirkonjord och kiselsyra, jämte något järnoxid. För att utdraga järnet behandlade han zirkonpulvret med kungsvatten och dekomponerade därefter återstoden genom smältning med kaustiskt alkali, då efter behandling med vatten kiselsyran gick i lösningen och zirkonjorden stannade olöst.

*) KLAPROTH: Beiträge zur Chem. Kenntniss d. Mineralkörper. Posen u. Berlin 1795 s. 203.

Zirkon visade sig bestå af:			och hyacint:
Zirkonjord	68,0	—	70,0
Kiselsyra	31,5	—	25,0
Järnoxid	0,5	—	0,5
	100,0		95,5

För att fullständigt befria zirkonjorden från järnoxid använde KLAPROTH blodlutsalt (gult), som sattes till en sur lösning af kloriden, då en blå fällning uppkom, som innehöll ej blott järn utan ock en del af zirkonjorden. Efter filtrering fälades zirkonjorden ur lösningen med alkali i kokning. KLAPROTH fann att af zirkonjordens salter det saltsyrade hade den största benägenheten att kristallisera.

GUYTON-MORVEAU *), som äfven sysselsatte sig med zirkonjorden, bekräftar i allmänhet KLAPROTHS undersökningar; han anmärker såsom karakteristiskt för densamma, att dess lösning i saltsyra ger med neutralt oxalsyradt kali "en hvit fällning, som grumlar lösningen och slutligen ymnigt afsätter sig."

Äfven VAUQUELIN har lemnat bidrag till zirkoniumföreningarnes kemi. Hans analyser af zirkon, om ock ej så noggranna som KLAPROTHS, öfverensstämma dock i hufvudsak med dennes **). Flere salter äro af honom framställda och mer eller mindre fullständigt beskrifna. Såsom i vatten lösliga nämner han acetatet, hvilket är lösligt i alkohol och ej kristalliserar, nitratet, som endast med svårighet kristalliserar, den lätt kristalliserbara kloriden, som i luften förlorar en del af kristallvattnet och blir ogenomskinlig samt sulfatet, hvaraf han genom försigtig afdunstning erhållit vattenhaltiga kristaller. Ehuru redan KLAPROTH riktat uppmärksamheten på zirkonföreningarnes egendomliga förhållande till kolsyrade alkalier, var det först genom VAUQUELIN'S undersökningar som denna fråga fullständigt utreddes. Då han i stället för amoniak använde kolsyradt alkali för att fälla zirkonjorden, bildade sig en ymnig fällning; denna löste sig emellertid vid ytterligare tillsats. Den sålunda erhållna lösningen fälades ej af amoniak förr än vid kokning, då basiskt karbonat afsatte sig i hvita flockar.

Utom i zirkon, som ehuru i ringa mängd dock allmänt förekommer i graniter och kristalliniska skiffrar, påträffades zirkonjorden ganska tidigt i ett mera sällsynt mineral. TROMSDORFF ***) analyserade 1801 "skålig grön-

*) Ann. de Ch. 21,72.

**) Ann. de Ch. 22,171.

***) Crells Ch. Annal. 1801 sid. 438.

ländsk granat" och fann däri zirkonjord; denna analys bekräftades två år därefter af GRUNER *). STROMEYER, som äfven undersökte detta mineral, kallade det eudialyt.

Af stor vikt äro BERZELII upprepade undersökningar öfver zirkonjorden. Då han år 1817 i xenotim från trakten af Falun trott sig finna en ny jordart, thorjord, som till sina egenskaper mycket liknade zirkonjorden, meddelade han **) en jämförelse mellan dessa jordarters reaktioner. Han fann att lösningar både af saltsyra och salpetersyra zirkonjord fällas genom kokning. Fällningen bildar ett tungt, hvitt pulver. Det svafvelsyrade saltet skall ej kristallisera, är gummiartadt, utsatt en längre tid för värme blir det "hvitt, ogenomskinligt och salt-artadt," är i luften deliquescent och löser sig icke fullständigt i vatten, i fall ej lösningen är mycket sur. I en lösning af sulfatet bildas hvarken någon fällning ej håller opalisering vid tillsats af oxalsyra amoniak. Ett zirkonjordsalt, löst i vatten och försatt med svafvelsyradt kali, så att lösningen blir koncentrerad, fälls däraf fullständigt. Sker detta i köld, är fällningen löslig i rent vatten.

C. H. PFAFF undersökte samma år ett "nytt, titanhaltigt, granatartadt mineral från Arendal, den s. k. zirkongranaten" ***) och anställde därvid några jämförelser mellan zirkonjorden och titansyra. Han finner öfverensstämmelsen dem emellan i reaktioner så stor, att han är frestad att hålla dem för identiska och tillskrifva de få differenserna en olika oxidation. I sitt förhållande till kaustika och kolsyrate alkalier, till bernstens-, benzoë-, vin- och äppelsyrate salter öfverensstämman de fullkomligt. En lösning af de saltsyrate salterna blir vid uppvärmning mjölkig och "koagulerar till ett gelé." De salt- syrate salterna fällas bägge af oxalsyra, men fällningen löses af syran i öfverskott. Till cyankalium och svafvelamonium förhålla de sig lika; blott i reaktionerna till galläppletinktur finner han en olikhet, i det denna "ur vanliga titanlösningar förorsakar en riklig rödbrun, guldsvafvel liknande fällning, däremot uppstår i zirkonlösningar en i gult stötande, flockig fällning. Dock blir

*) Gilberts Annal. d. Phys. 13,497.

**) Schweiggers N. Journ. f. Ch. u. Phys. 21,40.

***) Schweiggers N. Journ. f. Ch. u. Phys. 21,233. Af de fysiska egenskaperna att döma, torde det undersökta mineralet hafva varit mer eller mindre ren eukolit; af analysens resultat torde ej någon säker slutsats kunna dragas, då bl. a. slutsumman är 111,5 i stället för 100. — Ehuru denna undersökning kan anses ganska betydelslös för vår kunskap om zirkoniums föreningar, har jag dock för fullständighets skull här omnämnt de viktigaste punkterna däri.

vid tillsats af amoniak färgen mer rödbrun och fällningen ymnigare." Då en elektrisk ström leddes genom en så vidt möjligt neutral lösning af titanklorid, hvarmed tvänne glaskärl, förbundna med en fuktig pappersremsa, voro fyllda, afsatte sig vid den negativa elektroden gråhvit oxid, och den förut opaliserande lösningen blef klar. Efter 24 timmar var all titanoxid afskild ur det kärl, där den negativa elektroden satt, och lösningen i detta kärl var knapt sur, men desto mer i det andra. Ett likartadt afskiljande af zirkonjord kunde ej iakttagas; emellertid var vid experimentets företagande zirkonjordens lösning jämförelsevis mera utspädd.

BERZELIUS kom snart åter i tillfälle, att undersöka zirkonföreningar. I sin "Undersökning af flusspatsyran och dess märkvärdigaste föreningar" *) meddelar han, hurusom det lyckats honom att ur kaliumzirkoniumfluorid medels kalium framställa zirkoniummetall. Genom upphettning af zirkonium i vätesvaflegas, lyckades han framställa svafvelzirkonium; en förening af kol och zirkonium erhöles, då kolhaltigt kalium användes vid reduktionen af kaliumzirkoniumfluorid. Till BERZELIUS undersökningar af kloriden, sulfatet, hydratet och kaliumfluordubbelsaltet skola vi återkomma, såväl vid behandlingen af zirkoniums atomvigt och zirkonjordens formel, som vid behandlingen af de särskilda föreningarne.

SVANBERG **) ansåg sig 1845 hafva funnit bevis för tillvaron af flere till atomvigt och kemiska egenskaper skilda jordarter, hvilkas isolering dock ej ännu lät sig göra. Dessa jordarter skulle till olika mängd ingå i zirkoner från olika ställen. Då han bestämde förhållandet mellan bas och syra i zirkonsulfater, dels framställda ur zirkoner från skilda lokaler, dels beredda på olika sätt, visade sig att ganska olika atomvigt måste tilläggas den däri befintliga zirkonjorden. Ehuru han ej bestämdt uttalar sig om den metod, han vid sina undersökningar användt, anger han dock att klorider såväl visade olika kristallisationsförmåga i vatten och saltsyra som ock med större eller mindre lätthet fälles af oxalsyra. Dessutom trodde han sig hafva funnit, att sulfater kristalliserade i olika form och med olika lätthet samt att deras förhållande vid upphettning ej var detsamma. Till kolsyrade alkalier visade ock de olika jordarterna ett skiljaktigt förhållande, och slutligen hade det visat sig att med alkaliernas och jordarternas klorider klordubbelsalter af olika habitus existerade.

*) Kongl. Vetensk. Akad. Handl. 1824 s. 46 och 278.

**) Öfvers. af Kongl. Vetensk. Akad. Förhandl. 1845 s. 34.

Då SVANBERG vid dessa undersökningar företrädesvis arbetat med norska zirkoner, föreslog han för den nya jordarten namnet norjord och för metallen norium *). — Äfven i eudialyt trodde sig SVANBERG ha träffat en ny jordart, som ganska nära slöt sig till zirkonjorden. Det lyckades honom dock icke att isolera densamma, ej heller att få zirkonjorden fullkomligt fri därifrån, utan hade hydratet alltid visat sig förorenadt af denna oxid, hvarigenom dess färg haft en dragning i gult, som efter kokning med kali blifvit mörkare. Den färgande oxiden var såsom oxidul mörkgul och löste sig med gul färg i syror, men såsom oxid blef den brun och gaf med syra järnröda lösningar, som vid uppvärmning med saltsyra utvecklade klor. Till någon del kunde den utdragas, om zirkonjorden starkt glödgades i vätgas och därefter behandlades med saltsyra, då metallkloruren löste sig.

Något egentligt stöd för den åsigten att zirkonjorden skulle på ett eller annat sätt kunna uppdelas i tvänne eller flere jordarter gifva SVANBERGS undersökningar ej. Genom BERLINS, MARIGNAC'S och HERMANN'S undersökningar har det i stället visat sig, att zirkonjorden, sådan man framställt den ur zirkon, katapleit m. fl. mineral, efter all sannolikhet är en enda jordart. BERLIN, som studerat oxalsyras inverkan på zirkonylklorider, har visat **) att man åtminstone ej på denna väg kan särskilja jordarter af olika atomvigt. Genom fraktionerad fällning med oxalsyra och bestämning af zirkonjordshalten i de erhållna oxalaterna fann han den samma konstant, både då oxikloriden var framställd ur katapleit och ur zirkon från olika lokaler. Äfven HERMANN har sökt utreda frågan om norjordens existens vid sidan af zirkonjorden ***). Hvarken genom oxikloridens fraktionerade fällning med oxalsyra eller genom densammas behandling med en koncentrerad lösning af kaliumsulfat erhöll han zirkonjord med afvikande atomvigt. I stället visade det sig, att den af honom använda zirkonjorden innehöll en ej obetydlig mängd lerjord och järnoxid, oaktadt densamma först undergått smältning med kolsyradt natron och kokats med natronlut samt lösningen af oxiklorid för zirkonjordens afskiljande från järnet behandlats med undersvafvelsyrligt natron †). För att ådagalägga närvaron af järnoxid och

*) I samma afhandling s. 35 säger dock SVANBERG att, de olika jordarterna visade sig "såsom varande visserligen flere än tvänne till antalet."

**) Jour. f. pr. Ch. 58, 145.

***) Se HERMANN'S afhandling "Existirt die Norerde oder nicht?" Jour. f. pr. Ch. 97, 321.

†) Då emellertid alla kända analyser af zirkon — det mineral som HERMANN använt vid framställning af zirkonjord — däri öfverensstämma att någon lerjord ej ingår, kan närvaron däraf endast förklaras genom orena reagentier.

lerjord kokade HERMANN lösningen i saltsyra med kaliumsulfat i öfverskott; det erhållna hvita pulvret af basiskt zirkonsulfat affiltrerades och lösningen, som bestod af en blandning af zirkonjord-, järnoxid- och lerjordsalt jämte kaliumsulfat, fälades med amoniak. Ur fällningen skulle lerjorden kunna afskiljas genom smältning med kalihydrat och ren zirkonjord fällas på vanligt sätt med natriumtiosulfat *). HERMANN's undersökningar kunna dock ingenting bevisa, då SVANBERG aldrig uppgifvit, på hvad sätt han renat den af honom använda zirkonjorden. Intet hindrar att äfven han använt BERZELII metod för att rena från järn, nämligen kaliumsulfat i öfverskott. Med HERMANN's antagande af att lerjord och järnoxid förorenat SVANBERG's zirkonjord, förklaras, huru det var för denne möjligt att erhålla jordarter med lägre molekularvigt, ej med högre. Under det zirkonjordens molekularvigt enligt många sammanställande analyser är 121,5, vexlade samma vikt hos SVANBERG's jordarter från 100 till 140. Skrefves lerjordens och järnoxidens formel RO_2 , i analogi med zirkonjorden, blefve den förras mol. vikt 68,5, den senares 107. Däraf inses lätt hvilket inflytande en inblandning af dessa oxider eger på resultatet af en analys. — Då zirkonjorden med starkare syror såsom svafvelsyra bildar både mättade (zirkonium-) och basiska (zirkonyl-) föreningar, hvilka bägge äro lösliga i vatten, är det antagligt att SVANBERG har analyserat ej blott det normala zirkoniumsaltet utan ock basiskt salt eller blandningar af bägge. Och i detta vårt antagande styrkas vi af SVANBERG's uppgift att hans sulfater visade olika löslighet och kristalliserade på olika sätt. I starkt svafvelsura lösningar är sulfatet svårlöst och kristalliserar i små, väl utbildade hexagonala taflor och pyramider; i rent vatten löser det sig ganska lätt och bildar vid afdunstning rundade kristallgyttringar, hvilka lätt kunna innehålla basiskt salt. Då i dessa basiska salter mängden af svafvelsyra i förhållande till zirkonjord är mindre än vid det normala, ligger häri möjligen orsaken till att SVANBERG erhöi jordarter med högre molekularvigt än den egentliga zirkonjordens.

Ur zirkonjord, framställd ur eukolit, sökte NYLANDER 1864 åtskilja olika jordarter genom sulfatets behandling med en koncentrerad lösning af ka-

*) Huruvida det lyckats HERMANN att, efter denna behandling med kaliumsulfat, i filtratet kunna fullständigt afskilja lerjord och järnoxid, kan dock dragas i tvifvelsmål, när detta ej lyckats honom före denna behandling. Vid båda tillfällena användes hufvudsakligen samma metod, och mängden zirkonjord var äfven i senare fallet större än järn- och lerordshalten.

liumsulfat *). Eukolit, enligt RAMMELSBERG ett zirkonat-silikat af formeln $18(\text{RO}, 2(\text{Zr}, \text{Si})\text{O}_2) + \text{NaCl}$ där $\text{R} = \text{Ca}, \text{Na}_2, \text{Ce}, \text{Fe}$ och Mn , dekomponerades antingen genom smältning med kolsyradt natron och natronhydrat, hvarefter smältan behandlades med vatten och saltsyra, eller direkt med saltsyra **). Kisel- syran afskildes på vanligt sätt och Fe_2O_3 , Ce_2O_3 och ZrO_2 fäldes med amoniak. Efter lösning i saltsyra användes vinsyra, amoniak och svafvelamonium för järnets afskiljande. Filtratet indrefs till torrhet och glödgades. Zirkonjord och ceroxid löstes genom digererering med svafvelsyra, och sedan den fria syran fått afryka löstes sulfaterna i vatten. Med kaliumsulfat i öfverskott under några dagar uttälades ceroxidulen och största delen af zirkonjorden; fällningen tvättades och filtratet fäldes med amoniak. Efter lösning i saltsyra och neutralisering med amoniak tillsattes natriumtiosulfat; genom kokning utfäldes zirkonjorden C. Fällningen med kaliumsulfat, som förut tvättats med en koncentrerad lösning af samma salt, behandlades med kallt vatten tills amoniak icke åstadkom någon fällning i det genomgångna. Hvad som blifvit löst i kallt vatten (Ce- och Zr-sulfat) fäldes med amoniak; fällningen löstes i saltsyra och behandlades sedan med natriumtiosulfat; sålunda erhöles zirkonjorden B. Den af vatten olösta delen torkades och smältes med kaliumbisulfat, smältan löstes i vatten, amoniak tillsattes och fällningen behandlades såsom de bägge andia portionerna: zirkonjorden A. Af de sålunda åtskilda tre portionerna af jordarter framställes sulfat och oxiklorid. Tagas medeltalen af NYLANDERS anförda analyser hade dessa salter följande sammansättning: ***)

<i>Zirkonoxiklorid.</i>				<i>Zirkoniumsulfat †).</i>	
	Zr	Cl		ZrO_2	SO_3
Framställd af ZrO_2 A	— 28,78	— 22,48		44,15	— 55,85
„ „ B	— 34,25	— 23,91		42,46	— 57,54
„ „ C	— 28,32	— 27,99		38,69	— 61,31
Formeln: $\text{ZrOCl}_2 + 8\text{aq}$	— 27,94	— 22,12	Formeln: $\text{Zr}(\text{O}_2\text{SO}_2)_2$	43,15	— 56,85.

*) Bidrag till kännedomen om Zirkonjord. Kem. Min. afhandl. Lund 1864.

**) Anf. afhandl. s. 13.

***) Anf. afhandl. s. 18 och följ.

†) För bättre jämförelse med den ur formeln berräknade %-halten är mängden af ZrO_2 och SO_3 beräknad som hade det analyserade saltet varit vattenfritt. I verkligheten vexlar mängden hygroskopiskt vatten från 5,20 till 1,26 %.

De särskilda analyser af hvilka ofvanstående äro medeltal öfverensstämma i allmänhet så litet med hvarandra, att man ej gerna af dessa siffror kan draga några säkra slutsatser. Så till exempel växlar zirkoniumhalten i de fyra analyser, som NYLANDER gjort å oxikloriden A med 25,69, 27,56, 30,11 och 31,78; motsvarande klorhalt är 21,53, 21,58, 23,06 och 23,80 och förlusten ($= O + H_2O$) är 52,78, 50,86, 46,83 och 44,12. Läger man därtill att en analys af kloriden B lemnar 28,52 % Zr och 21,93 % Cl, en annan af sulfatet C 41,28 ZrO₂, och 58,72 % SO₃, visar detta att öfvergångar från den ena serien till den andra ej saknas. Det förra af de nyssnämnda salterna öfverensstämmer närmast med kloriden A, det senare med sulfatet B. Grunden till dessa olikheter i analyser å salt hörande till samma serie kan utan tvifvel sökas i den ringa beständighet, som flere zirkonföreningar, särskildt oxikloriden, ega. Det är sålunda förenadt med ganska stor svårighet att få detta salt fullkomligt rent, ty antingen håller det mekaniskt bundet vatten, eller har det förlorat en del af sin klorvätehalt *). — Förmästa orsaken till de olikheter, som medeltalen af NYLANDERS analyser visa torde man kunna söka i föroreningar. Zirkonsalter fällas icke fullständigt af kaliumsulfat, och särskildt hindrar närvaron af en icke fällbar närstående metalloxid zirkonjordens utfällande. Är å andra sidan zirkonjorden utfäld i sällskap med ett i rent vatten lösligt salt, går vid behandling med vatten en del af zirkonjorden lättare än eljes i lösningen, så att blott en del af det basiska zirkonylsulfatet stannar olöst. Innehåller eukoliten lerjord, eller var det vid smältningen använda kolsyrade eller kaustika alkalit däraf förorenadt, så måste hela halten af lerjord finnas bland zirkonjorden C **). Visserligen fällas ej cergruppens metaller af en kokande lösning af natriumtiosulfat, i fall lösningen är utspädd och inga fällbara oxider i större mängd äro närvarande, men då lösningen till större delen består af dylika oxider, låter det sig knappast göra att genom en enda fällning fullständigt befria zirkonjorden från dessa baser ***). Då dubbelsaltet af cer- och

*) Analyserna å de sulfater som höra till samma serie öfverensstämma däremot, på ett undantag när, ganska väl med hvarandra; också låter sig sulfatet med mindre svårighet framställas i ren form.

**) Det skulle därför egt ett särskildt intresse om i den anförda afhandlingen omnämts, hvilka af analyserna som anstälts å salt framställt genom eukolitens dekomposition direkt med saltsyra eller genom smältning med alkali.

***). Jämför C. W. BLOMSTRAND i "Titanater från Småland" (i Kongl. Fysiogr. Sällsk. Minneskr. 1878) s. 29.

kaliumsulfat är lösligt i vatten, är det bland den zirkonjord B, hvilken efter fällning med kaliumsulfat löst sig i vatten, som vi kunna förmoda närvaron af cer. Salterna af zirkonjorden A böra däremot ha varit rena zirkonjordspreparat; i själfva verket öfverensstämma de analyser, som därå äro gjorda, tämligen nära med hvad formeln fordrar. Hvad inflytande en förorening af ceroxidul bland zirkonjorden kan ega på analysen af t. ex. klorid inses bäst däraf, att kristalliserad klorcerium håller 37,24 procent cer och 28,74 procent klor. Närvaron af cer höjer sålunda i synnerhet metallhalten och i mindre grad klormängden; just härigenom skiljer sig också kloriden B från kloriden A. — Kristalliserad aluminiumklorid håller 11,33 % aluminium och 44,02 % klor. En inblandning af lerjord bland zirkonjorden måste därför i analysen af kloriden höja klorhalten betydligt, men däremot sänka metallhalten. Analyserna å saltet C visa äfven en ytterst stor klorhalt och den minsta zirkoniummängden.

Svårigheten att fullständigt skilja zirkonjord från till egenskaper mycket öfverensstämmande kroppar af olika atomvigt, de modifikationer af eljes ganska karakteristiska reaktioner, som närvaron af likartade oxider förorsakar, zirkonsaltarnas ringa beständighet och den lätthet hvarmed lösliga basiska salter bildas, utgöra de viktigaste orsakerna till att den åsigten mer än en gång kunnat uttalas att zirkonium ej vore *ett* element. Då vi ega till vårt förfogande ett stort antal analyser af zirkon från olika ställen, och detta mineral visat sig konstant bestå af en molekul kiselsyra och en molekul zirkonjord med molekularvigten beräknad till 121,5, så visar detta att jordarter med olika molekularvigt åtminstone ej i vexlande mängd kunna ingå i detta mineral. Denna omständighet, liksom öfverensstämmelsen i det stora flertalet analyser, som gjorts af olika kemister å salter framställda ur olika mineral, lemna stöd för vår åsigt att hvarken norjord eller andra likartade jordarter kunna ur zirkonjorden framställas *).

De uppgifter (om tillvaron af nya jordarter bland zirkonjorden) hvilka tillkommit på grund af spektroskopiska undersökningar hafva ej heller bekräftat sig. SORBY meddelade 1869 **) att han vid en undersökning af absorp-

*) Då MARIIGNAC framställde zirkoniums fluordubbelsalt tog han särskildt hänsyn till denna fråga och lagade därvid att all ZrO_2 medtogs. Hvarken de yttre karaktererna af de därvid framställda salterna eller den kemiska sammansättningen gäfvö det minsta stöd för att flere jordarter ingått.

**) Ch. News 19,121.

tionsspektra hos zirkoner funnit att många exemplar af detta mineral, särskildt de färglösa, diamantlika s. k. jargonerna från Ceylon visa ett egendomligt spektrum, karakteriseradt af ett tiotal mörka band och skildt från hvarje hittills känt ämnes. Till ett liknande resultat hade CHURCK redan tre år förut kommit. Han antog att denna egendomlighet berodde på närvaron af SVANBERGS norjord, men lemnade aldrig någon närmare utveckling häraf. Vid fortsatt undersökning fann SORBY, att inga andra zirkoner än jargoner visade något sådant spektrum; zirkonjorden själf karakteriserades sålunda ej däraf. Han antog därför att detta egendomliga förhållande berodde på närvaron af ett nytt element, jargonium. Löst i boraxperlan visade jargoniumborat trenne olika optiska tillstånd, allt efter den temperatur, vid hvilken jargonien blifvit af borsyran dekomponerad. Vid lägre temperatur, då smältan ej är kristallinisk, synas inga absorptionsband, vid högre 6 tydligt markerade och vid stark rödglödning 4, af hvilka intet sammanfaller med dem som vid lägre temperatur visa sig. Enligt FORBES *) skulle jargonjorden skilja sig från zirkonjorden, dels genom kloridens större löslighet i koncentrerad saltsyra, dels genom hydratets olöslighet i vinsyra. Följande år fann emellertid SORBY att det egendomliga absorptionsspektrum, som de nämnda zirkonerna visat, berodde på en inblandning af uranoxid bland zirkonjorden. En ringa mängd uranoxid, upphettad med zirkonjord i boraxperlan, ger, allt efter den temperatur vid hvilken upphettningen sker, spektra med absorptionsband, öfverensstämmande med dem, som han ansett kännetecknande för jargonjord. Denna egendomlighet af alldeles skilda spektra vid olika temperatur beror utan tvifvel på zirkonjordens egenskap af på en gång bas och syra, hvilket åstadkommer att uranens oxider vid en viss temperatur kunna uppträda bundna vid zirkonjorden, vid en annan däremot icke **).

Under senare tid hafva i synnerhet MARIGNAC och PAYKULL lemnat förtjänstfulla bidrag till zirkonföreningarnes kemi, hvilka hvar på sin plats skola i den följande framställningen omnämnas.

*) Ch. News 19,277.

**) Ch. News 21,73.

Zirkonioms förekomst.

Zirkoniumföreningar förekomma ej i större mängd i naturen. Zirkon eller hyacint, som de mera genomskinliga, såsom ädelstenar använda varieteterna kallas, (ZrO_2 , SiO_2) är det viktigaste zirkonjordsmineralet, både därigenom att det förekommer mera allmänt än andra zirkonföreningar och därför att det i öfvervägande mängd består af zirkonjord. I urformationens bärgarter, både sedimentära och eruptiva, förekommer den ej sällan, ehuru nästan alltid i mikroskopiska kristaller. Enligt TÖRNEBOHM *) är den så allmän i våra svenska graniter och gneiser att den träffas i nästan hvarje slipprof; i flere granuliter och porfyrrer är den äfven iakttagen. Företrädesvis synes den förekomma i kiselsyrerika bärgarter. Särskildt bekant för sina stora och väl utbildade zirkonkristaller är den s. k. "Zirkonsyeniten" vid Langesund och Brevig i Norge. Därifrån voro de kristaller jag användt för den följande undersökningen. I flodernas sand träffas hyacinter sekundärt i sällskap med andra ädelstenar; bekanta fyndorter äro Ceylon, Expailly i Frankrike och flere trakter af Sibirien. Auerbachit (fr. Mariapol i guvernementet Jekatherinoslaw) öfverensstämmer till fysiska egenskaper, särskildt kristallform, med zirkon, men består af 2ZrO_2 , 3SiO_2 . Malakon $3(\text{ZrO}_2, \text{SiO}_2) + \text{aq}$ och tachyaphaltit äro båda vattenhaltiga zirkoniussilikater, som komma zirkon nära både i kristallform och kemisk sammansättning; den förra är funnen vid Hitterö i Norge, Rosendal i Finland m. fl. ställen, den senare endast vid Kragerö. Jämte kiselsyra förekommer zirkonjorden dessutom i följande mineral: eudialyt (fr. Grönland) och eukolit (fr. Brevig), båda med sammansättningen $18(\text{RO}, 2(\text{Zr}, \text{Si})\text{O}_2) + \text{NaCl}$, i katapleit (fr. Lamön vid Brevig), enligt RANMELSBURG med formeln $2(2\text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}, 9(\text{Si}, \text{Zr})\text{O}_2) + 9 \text{aq.}$, enligt A. SJÖGRENS undersökningar, hvilka jag funnit bekräftade, $(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{O}, \text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2 \text{aq.}$ I Oerstedit tillkommer dessutom titansyra och i Wöhlerit niobsyra (den förra från Arendal, den senare från Brevig). Polymignyt (fr. Fredriksvärn) och mengit (fr. Miask i Ural) äro zirkonhaltiga titanater, pyrrhit (fr. Alabaschka vid Mursinsk) och samarskit (fr. Miask) äro niobater med zirkonjord.

*) Geol. Föreningens Förhandl. (1876) B. III, N:o 6.

Framställning af rena zirkonföreningar.

För att framställa rena zirkonföreningar utgår man nästan uteslutande från mineralet zirkon, som består af 67 % zirkonjord; återstoden kiselsyra jämte något järnoxid. De äldre metoderna, som grunda sig på mineralets dekomposition med smältande alkalier äro ganska tidsödande och besvärliga, särskildt som förnyad omsmältning mången gång är af nöden, om man vill undvika allt för stora förluster, ty dekompositionen är sällan fullständig. För att underlätta mineralets pulvrifiering glödgas det förut och kastas ännu glödande i vatten. De röda varieteterna bli gula eller färglösa, de bruna bli hvita. Kristallerna kunna nu utan svårighet pulvrifieras i stålmortel. Sedan mineralpulvret slammats, tvättas det först med saltsyra, för att aflägsna mekaniskt inblandadt järn, och sedan med rent vatten. Efter torkning blandas det med fyra gånger sin vikt vattenfritt kolsyradt natron och inlägges i en rymlig hessisk digel, hvars insida är beklädd med en torkad massa af gaskolspulver, sammanhållet af stärkelseklister. En mindre digel tjänar såsom lock. Under en timmes tid utsättes digeln för stark hvitglödgningshetta i vindugn, får där- efter svalna och sönderslås; den smälta massan har då af gaskolsbeläggningen hindrats från att angripa digelns botten och väggar. Smältan pulvrifieras och behandlas med varmt vatten. Lösningen af natriumkarbonat och -silikat, jämte uppslammadt kol, afhålles från natriumzirkonat, hvilket såsom ett tungt pulver genast faller till botten. Zirkoniumföreningen behandlas på filtrum så länge med kokhett vatten, att det genomgångna vid intorkning ej lemnar någon återstod. Det nu ej längre kristalliniska pulvret, som består af zirkoniumhydrat jämte odekomponerad zirkon, behandlas med en blandning af 1 del koncentrerad svafvelsyra och 1 del vatten samt upphettas därmed tills zirkonjorden blifvit löst. Efter utspädning och filtrering fälls lösningen med amoniak och kokas därmed. Zirkoniumhydratet löses i saltsyra, och till lösningen sättes kristalliseradt natriumtiosulfat i öfverskott. Först då saltet löst sig, upphettas till kokning — iakttages ej detta försigtighetsmått fälls äfven något järnoxid. Då all lukt af svafvelsyrlighet försvunnit, är största delen af zirkonjorden utfäld jämte en del svafvel. I filtratet kan efter koncentrering en ny mängd zirkonjord utfällas med tiosulfat. Fällningen tages på filtrum, tvättas med varmt vatten, löses i saltsyra och kokas därmed tills allt svafvel samlat sig i bollar, då det frånfiltreras. Genom fällning med amoniak och kokning därmed, för att aflägsna möjligen inblandadt basiskt sulfat, erhålles zirkonjord, fri från alla förorening-

gar utom alkalialter; för deras bortskaffande löses hydratet i saltsyra och den utspädda lösningen fälles med amoniak *). Det af mig på sådant sätt erhållna hydratet gaf efter lösning i saltsyra och oxidation med bromvatten endast en ytterst svag reaktion på järn med rodankalium; af lerjord kunde jag ej upptäcka spår.

WÖHLER och HERMANN förforo vid dekompositionen i hufvudsak på samma sätt. I stället för kolsyradt alkali använde KLAPROTH, BERZELIUS, CHEVREUL samt DUBOIS och SILVEIRA kalihydrat i olika mängd, hvarmed dekomponerades i silfverdigel. Den afsvalnade massan behandlades så länge med vatten som kaustikt och kiselsyradt alkali gick i lösningen; det olösta zirkonatet jämte järnoxid löstes i saltsyra. BERZELIUS glödgade ock zirkonpulvret med kolsyradt kali samt lade därefter i midten af massan, så att platinadigeln ej skulle angripas, gång efter annan natronhydrat, som smälte och trängde sig in i den porösa massan. Efter afsvälning löstes i utspädd saltsyra, osönderdeladt zirkonpulver fränfiltrerades, lösningen indrefs till torrhet och behandlades med vatten, hvarefter kiselsyran fränskildes. BERTHIER smälte en blandning af en del zirkon med två delar kolsyradt natron; efter afsvälning pulvriserades massan; blandades med en del svafvel och utsattes åter för glödgning i koldigel. Efter afsvälning pulvriserades den rödgrå, blåsiga smältan och fördelades i en stor mängd luftfritt vatten. Genom dekantering afskildes svafvelnatrium jämte svafveljärn. Återstoden behandlades med utspädd saltsyra, som utdrog resten af järnet jämte något zirkonjord. Största delen af zirkonjorden bragtes sedan i lösning medels saltsyra, och kiselsyran afskildes på vanligt sätt **).

Största svårigheten vid framställandet af ren zirkonjord erbjuder järnets afskiljande. Utom några få exemplar — de som efter glödgning äro fullkomligt klara och färglösa ***) — hålla alla zirkoner såsom pigment en järnhalt af högst 2 %. I vanliga fall är därför den på något af ofvannämnda sätt — BERTHIER's undantaget — frän kiselsyra befriade zirkonjorden förorenad af järn. Den lämpligaste metoden för bortskaffandet af järnet är utan tvifvel zirkonjordens utfällning med natriumtiosulfat. Iakttagar man det ofvannämnda försigtighetsmåttet att kristallerna af tiosulfatet tillsättas till den kalla lösningen, och låter man dem till största delen lösa sig under det vätskan omröres, innan

*) Vid alla de tillfällen då zirkonjorden fälles med amoniak i kokning, i synnerhet då upphetningen fortsättes en längre tid, bör om möjligt platinakärl användas.

**) Se GMELINS Handbuch der Chemie 4:te Aufl. 2,325.

***) BERZELII Lehrbuch d. Ch. 5:te Aufl. 2,185.

densamma upphettas till kokning, (hvarigenom all järnklorid reduceras till klorur), kan man vara viss om att det utfälda zirkonsaltet är järnfritt. En fördel af denna metod ligger däri att man genast kan lösa fällningen i syra och ej behöfver genom glödning bringa zirkonjorden i ett tillstånd, som gör densamma svårangriplig äfven af de starkaste syror. För kvantitativa bestämningar är denna metod ej lämplig, ty mer än omkring 90 % af zirkonjorden kan svårigen på detta sätt utfällas. För att utröna, huruvida en fullständig fällning af zirkonjorden var möjlig, behandlades en lösning af zirkonklorid, som höll 1,0765 gr. zirkonjord i 150 cc. vatten, med natriumtiosulfat i öfverskott. Därigenom utfälldes efter långvarig kokning 0,987 gr. ZrO_2 eller 91,87 %; ur filtratet erhöles efter behandling med saltsyra, koncentrering och fällning med tiosulfat 0,078 gr ZrO_2 , eller 89,14 procent af hvad som då fanns i lösningen *).

BERTHIER har föreslagit en liksom föregående för framställande af ren zirkonjord ganska viktig, men för exakta bestämningar ej användbar metod **). Till lösningen af zirkonylklorid sattes amoniak och svafvelamonium i öfverskott. Då fällningen af zirkoniumhydrat och svafveljärn fått afsätta sig, afhölles den ofvanstående, klara lösningen och därpå tillsattes så mycket svafvelsyrlighetsvatten som är tillräckligt för svafveljärnets lösning. Då fällningen blifvit fullkomligt hvit tages zirkoniumhydratet på filtrum. — I öfverskott af svafvelsyrlighet löser sig hydratet ej obetydligt. Riktigheten af BERTHIER's uppgift att zirkonjorden på detta sätt fullständigt skulle kunna skiljas från järn, om lösningen af zirkonjord och järnoxid i svafvelsyrligt vatten kokas tills all fri svafvelsyrlighet bortgått, förnekas af HERMANN ***) — och härmed öfverensstämmer äfven den erfarenhet, hvartill jag kommit, då jag med svafvelsyrlighet sökt skilja dessa oxider från hvarandra.

Genom att mätta en lösning af kristalliseradt sulfat eller oxiklorid med kaliumsulfat †), eller genom att koka lösningen med öfverskott af samma salt ††), utfälles ett basiskt zirkonsulfat. Detta frånfiltreras och i filtratet erhålles efter

*) Denna metod, som grundar sig på det basiska zirkonylsulfitets olöslighet i vatten, öfverensstämmer fullkomligt med ett af CHANCEL först föreslaget sätt att skilja lerjord från järnoxid. (Journ. f. pr. Ch. 74,471).

**) Ann. de Ch. et Ph. 50,362.

***) Journ. f. pr. Ch. 31,77. — HERMANN använde ej SO_2 -vatten, utan satte svafvelsyrlig amoniumoxid till en lösning af kloriden.

†) BERZELIUS Lehrbuch d. Ch. 5:te Aufl. 2,186.

††) HERMANN Journ. f. pr. Ch. 31,76.

neutralisation med kali en ny portion zirkonjord utfäld. Det fälda basiska sulfatet, som är fritt från järn, kokas med kaustiskt alkali *), hvarigenom det befrias från svafvelsyra, eller ock smältes den torkade fällningen med natronhydrat; efter smältans behandling med kallt vatten bringas det olösta zirkonatet i lösning genom behandling med saltsyra **). Är sulfatet utfäldt i köld, kan man äfven direkt lösa detsamma i syra; har fällningen skett under kokning, bringas det bäst i lösning genom smältning med kaliumbisulfat.

Ur en lösning af oxikloriden kan järnklorid afskiljas, genom kristallisation och kristallernas afsköljande med koncentrerad saltsyra ***), hvari zirkonoxikloriden är svårlöst. HERMANN uppgifver att saltet efter tvänne omkristalliseringar är rent †). — Man måste emellertid arbeta med stora kvantiteter, ty förlusten af oxiklorid är stor.

Vinsyra hindrar som bekant flere metalloxiders utfällning med amoniak; till dessa hör zirkonjorden. Om man till en lösning, som håller järn och zirkonjord, först sätter vinsyra och därpå amoniak i öfverskott, erhåller man ej någon fällning. Vid tillsats af svafvelamonium utfälles järnet fullständigt såsom svafveljärn, och lösningen håller all zirkonjord. Genom svafveljärnets affiltrering och genom att indrifva filtratet till torrhet, afryka amoniumsalterna och glödga återstoden erhålles en hvit, fullkomligt järnfri zirkonjord. Vill man vid en analys skilja zirkonjord från järnoxid leder denna af BERZELIUS föreslagna metod säkrast till målet.

BENNO FRANZ ††) dekomponerade vid framställandet af ren zirkonjord zirkonpulver med kaliumbisulfat. Den pulvriserade smältan behandlades upprepade gånger med kokhett, svafvelsurt vatten; återstoden utgjorde därvid ren basisk svafvelsyrad zirkonjord. Efter torkning smältes sulfatet med natronhydrat; smältan behandlades med vatten och zirkonjorden löstes i svafvelsyra.

MARIGNAC †††) har använt en metod som i flere afseenden öfverträffar de förut omnämnda och som vid tillgång på rena zirkoner lätt gifver en ren zirkonjord. Med ganska stor fördel har jag använt densamma — om ock med

*) BERZELIUS å anf. st.

**) HERMANN å anf. st.

***) CHEVREUL i Ann. de Ch. et Phys. 13, 245.

†) Å anf. st.

††) Ber. d. deut. Ch. Gesellsch. 1870 s. 58.

†††) Ann. de Ch. et Phys. 60, 257.

någon modifikation — för framställandet af den zirkonjord som utgjort materialet vid de flesta af mina undersökningar. Det pulvrerade, med saltsyra från inblandadt järn befriade mineralpulvret, som nu ej behöfver slammas, blandas i platinadigel med 2 till 3 gånger sin vikt kaliumbifluorat. För att utdrifva kristallvattnet upphettas till en början ganska försigtigt, därefter låter man digelns innehåll smälta vid rödglödning. Inom 15 minuter är dekompositionen verkställd. Efter pulvrisering löses smältan i varmt vatten, hvartill satts fluorvätesyra; man upphettar till kokning i platinaskål och filtrerar varmt. Kaliumzirkonfluorid, som är lätt löslig i kokande vatten, går igenom, och på filtrum stanna kiselflourkalium samt största delen af järnet såsom svårlöst kaliumfluordubbelsalt. Till följe af dessa salters kristalliniska struktur går filtreringen mycket raskt. Ur filtratet utkristalliserar kaliumzirkonfluorid, som innehåller något järn. Moderluten koncentreras och får kristallisera tills prismor af fluorkalium börja afsätta sig. Äfven efter lösning i minsta mängd kokhett vatten och förnyad filtrering höllo såväl de afskilda kristallerna som t. o. m. deras moderlut järn, fast i högst obetydlig mängd.

MARIGNAC, som hade tillgång på utmärkt rena, nästan färglösa zirkoner, erhöll på detta sätt kristaller af ren kaliumzirkonfluorid. Men då mina zirkoner höllo omkring 1 procent järnoxid, är lätt förklarligt att jag ej efter tvänne kristalliseringar fullständigt kunde befria zirkonföreningen från inblandad järnoxid. Jag dekomponerade därför kristallmassan med koncentrerad svafvelsyra i öfverskott, upphettade och utdref den fria syran. Blandningen af zirkonium- och kaliumsulfat, förorenade af järnsalt, löstes fullständigt i vatten; med ammoniak utfälldes hydrat, som efter kokning med öfverskjutande ammoniak ej innehöll svafvelsyra. Efter hydratets lösning i saltsyra, befriades lösningen fullständigt från järn genom behandling med natriumtiosulfat. Oaktadt denna metod medför den olägenheten att man är nödsakad använda platina- eller guttaperkakärl vid lösning, kristallisation och filtrering, då zirkondubbelsaltet endast vid närvaro af fri fluorvätesyra fullständigt löser sig, eger den dock företräde framför andra både genom den lätthet, hvarmed dekompositionen kan åstadkommas och den hastighet, hvarmed all kisel och större delen af järnet kan afskiljas.

Zirkonioms föreningsvärde och atomvigt.

Om zirkonioms föreningsvärde hafva åsigterna varit ganska delade, och först under de senaste årtiondena har denna fråga fått sin fullständiga lösning. Genom undersökning af tvänne af de dubbelsalter som fluorkalium bildar med zirkoniumfluorid kom BERZELIUS till det resultat, att förhållandet mellan fluor i fluorkalium och fluorzirkonium var 1 : 2 och 2 : 3. Då han genom analys af motsvarande föreningar af de närstående metallerna aluminium och järn funnit att förhållandet 2 : 3 där var regel, föranleddes han att skrifva zirkonjordens formel ZrO_3 (senare ZrO_3)*). BERZELIUS uppskattade till fullo zirkonjordens analogi med kiselsyra och titansyra, men då han skref den förras formel SiO_3 , låg här ett ytterligare stöd för hans antagna formel.

GMELIN stälde i sin "Handbuch der Chemie"**) zirkonjorden bland monoxiderna, utan att dock därför anföra något skäl.

Zirkonjordens formel ZrO_2 , såsom den nu allmänt antages, uppställdes först med bestämdhet af DEVILLE och TROOST***). De funno zirkoniumkloridens eg. vikt i gasform 8,15, då luftens eg. vikt är = 1 (eller 117,60, då vätet utgör enheten). Den efter formeln ZrCl_4 beräknade molekularvigten ($\text{Zr} = 89,53$) är 231,34; således i närmaste öfverensstämmelse med GAY LUSSAC's lag.

Till samma resultat ledde MARIIGNAC's undersökningar af zirkoniumfluoridens dubbelsalter. Genom talrika, ytterst noggranna analyser har han påvisat†), att förhållandet mellan fluoren i den mera basiska delen och i zirkonfluorid vid de trenne kaliumzirkonfluoriderna är 1 : 4, 2 : 4 och 3 : 4††), ett förhållande som afgjort talar för formeln ZrFl_4 . BERZELIUS ofvannämnda analys, hvori han fann stöd för sin zirkonjordsformel, öfverensstämmer vid en närmare granskning bäst med MARIIGNAC's formel för detta salt: $3\text{KFl} + \text{ZrFl}_4$. Visserligen har MARIIGNAC blott vid zink- och magnesiumdubbelsalterna funnit fullständig isomorfism med motsvarande föreningar af kisel, titan och tenn, elementer, om hvilkas 4-atomighet i dessa föreningar intet tvifvel kan råda. Andra öfverensstämmelser saknas dock ej. De båda isomorfa kalium- och ammoniumdubbelsalterna med förhållandet 3 : 4 mellan fluoren bunden vid kalium och vid zirkonium hafva

*) Kongl. Vetensk. Akad. Handl. 1824 s. 306.

**) Se t. ex. 4 Aufl. 2,320.

***) Compt. rend. 45,821.

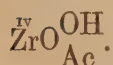
†) Ann. de Ch. et Phys. 60,257 och följ. ss.

††) BERZELIUS kände ej det första af dessa salt.

lika sammansättning som motsvarande silicium- och titanföreningar, utan att dock vara därmed isomorfa. Dessa kristallisera i kvadratiske prismor, och MARIIGNAC har af titansaltet erhållit kristaller, hvilkas vinklar nästan kunna förväxlas med kubo-oktaederns, den form hvari zirkonsaltet uppträder. De normala kalium- och amoniumzirkonfluoriderna ($2\text{RFl} + \text{ZrFl}_4$) kunna anses isomorfa med aragonit och salpeter, men då man känner att dessa äro dimorfa och i sin andra form bilda romboëdrar med $105^{\circ}5'$ polkantvinkel för det förra och $106^{\circ}30'$ för det senare saltet, på samma gång som motsvarande tennfluor- och titanfluorsalter kristallisera i romboëdrar af 107° till 108° , ligger det antagandet nära till hands att kaliumzirkonfluorid kan vara dimorf och i sin andra form öfverensstämma med tenn- och titanföreningarne.

Zirkonioms isomorfi med tenn, titan och kisel visar sig bäst i mineralerna kassiterit (SnO_2), rutil (TiO_2), zirkon (ZrO_2 , SiO_2) och Auerbachit (2ZrO_2 , 3SiO_2), hvilka alla ega till grundform en kvadratisk pyramid med $84^{\circ}20'$ till $87^{\circ}7'$ medelkantvinkel. Visserligen kan det synas som vore isomorfismen med kisel syra ofullständig, då zirkon ej är en isomorf blandning af kisel syra och zirkonjord, utan en förening af 1 molekul af hvardera, men upptäckten af Auerbachit har visat att äfven här, om ock inom trånga gränser, finnes den vexling af de konstituerande elementerna, som karakteriserar isomorfa ämnen. Den omständigheten att kiselns syreförening så bestämdt är en syra, under det zirkonjorden i regeln uppträder som en bas, utöfvar otvifvelaktigt något inflytande här vid lag.

Hvad zirkonioms öfriga föreningar angår, få äfven de sin enklaste formel genom antagandet af ett 4-atomigt zirkonium. Med klorvätesyra, bromvätesyra och salpetersyra finnas, såsom af den följande undersökningen framgår, föreningar af tre olika slag. I dessa förhåller sig mängden af syra till bas såsom 4:1, 2:1 och 1:1, och de kunna sålunda anses sammansatta $\overset{\text{IV}}{\text{Zr}}\overset{\text{I}}{\text{Ac}}_4$, $\overset{\text{IV}}{\text{Zr}}\text{O} \cdot \overset{\text{I}}{\text{Ac}}_2$ och



MIXTERS och DANAS bestämning af zirkonioms egentliga värme har bestyrkt zirkonjordens allmänt antagna formel ZrO_2 . Sp. värmets hos en kristallinisk blandning af 54,33 % zirkonium, 5,44 % kisel och 40,36 % aluminium var 0,1317. Då sp. värmets för aluminium är 0,2143 och för kisel 0,1710, be-

*) Ann. d. Ch. und Pharm. 169,390.

räknas zirkoniums eg. värme till 0,0666 *), och atomvärmets (atomvigten = 89,53) blir 5,962.

Zirkoniums atomvigt bestämdes redan 1824 med stor noggrannhet af BERZELIUS **). Sedan han genom analyser af oxiklorid och hydrat ej erhållit så öfverensstämmande resultat att han därmed kunde anse atomvigten bestämd, fann han i det vattenfria sulfatet ett salt, som i sex öfverensstämmande analyser visade sig bestå af 75,853 delar ZrO_2 på 100 delar SO_3 . Zirkoniums atomvigt beräknas däraf till 89,46 ($\text{O} = 16$, $\text{S} = 32,058$).

Genom en analys af zirkoniumklorid och tvänne af kristalliserad oxiklorid fann HERMANN ***) Zr i medeltal = 89,53.

MARIGNAC †) erhöi vid fyra analyser af kaliumzirkoniumfluorid såsom medium talet 90,536, men anser själf resultatet något för högt och antager Zr = 90 som riktigast.

Vid mina undersökningar har jag ständigt haft uppmärksamheten riktad på att framställa en zirkonförening lämplig för atomvigtsbestämning. På goda grunder anser jag det vattenfria zirkoniumsulfatet (och det motsvarande seleniatet ifall selenens atomvigt vore med större säkerhet känd) härtill bäst passande. Hvarken zirkoniumkloriden eller oxikloriden (hvilka HERMANN härför använt) kunna med någon större fördel begagnas. Den förra kan näppeligen erhållas fri från flyktig oxiklorid (Zr_2OCl_6), på samma gång som den olägenheten att den ej består i luften nödgar till manipulationer vid analysen, som göra resultatet osäkert. Oxikloriden åter kan ej utan sönderderdelning erhållas fri från vidhängande moderlut.

Vid fluorföreningarne komma andra svårigheter. Den enkla fluoriden ($\text{ZrFl}_4 + 3 \text{ aq.}$) kan såsom vattenhaltig ej gerna komma i fråga, dessutom är det ganska svårt att erhålla densamma fri från basisk fluorid. Att genom upphettnings framställa vattenfritt salt lyckas ej, ty strax innan 100° förlorar den 1 molekul vatten och med de tvänne återstående gör fluoren sällskap. Af zirkoniumfluoridens dubbelsalter är kaliumsaltet $\text{K}_2\text{Fl}_4\text{ZrFl}_2$ det mest karakteristiska och beständiga. Som nämdt är, har MARIGNAC genom analyser däraf sökt bestämma atomvigten. Dubbelsaltet sönderdelades med konc. svaf-

*) Ett påtagligt tryckfel hos MIXTER och DANA är 0,6660 såsom zirkoniums sp. värme i stället för 0,0666.

**) Kongl. Vetensk. Ak. Handl. 1824 s. 302.

***) Journ. f. pr. Ch. 97, 323.

†) Ann. de Ch. et Phys. 60, 257.

velsyra och blandningen af zirkonium- och kaliumsulfat upphettades tills zirkonjorden förlorat sin svafvelsyra. Ur återstoden löstes kaliumsulfat med varmt vatten. Som MARIGNAC själf anmärker, äro emellertid de resultat, som härigenom erhöles, för höga. Zirkonjorden kan ej genom tvättning befrias från allt kaliumsulfat, och då denna förorening ofta är ganska betydlig (jämför sid. 25) är metoden otillfredsställande. — Af i vatten olösliga zirkonföreningar finnes ingen, till hvilken härvidlag hänsyn kan tagas. De fås med svårighet rena från syror och alkalialter samt sönderdelas af vatten vid långvarig tvättning.

Återstå sålunda zirkoniumsulfat och -seleniat. Båda dessa salter har jag på följande sätt framställt i ren form. Den från järn befriade fällningen af zirkonylsulfit (sid. 16) löstes i saltsyra och den utspädda lösningen fälades — efter svaflets affiltrering — med amoniak och kokades flere timmar, under det vätskan fortfarande hölls amoniakalisk. Efter tvättning var fällningen fri från svafvelsyra. Hydratet löstes i saltsyra och den starkt utspädda lösningen fälades med amoniak utan uppvärmning; zirkoniumhydratet tvättades därpå med kallt vatten, så länge klor kunde påvisas i filtratet. Den sålunda erhållna zirkonjorden höll knappast spår af järn; alkalier, lerjord eller syror kunde däri ej upptäckas *). Det fuktiga hydratet löstes i den rena konc. syran, som tillsattes i tillräckligt öfverskott. Vid lindrig uppvärmning blefvo lösningarna vattenklara och efter afsvälning fingo de resp. salterna utkristallisera. Efter ett par veckor hade kristallbildningen fullständigt försiggått. De erhållna kristallerna voro fullkomligt likartade och visade sig vid mikroskopisk undersökning ej innehålla spår af amorft pulver (bas. salt). För att hindra bildningen af basiskt salt blefvo kristallerna ej tvättade med vatten eller alkohol (i hvilken de, om ock endast med stor svårighet, lösas under samtidig bildning af olösligt bas. salt) utan togos på filtrum i och för den sura moderlutens frånsugande. Salterna pressades därefter skyndsamt mellan linne eller papper och upphettades i platinadigel till konstant vikt vid 300°. Vid de tvänne sista sulfatanalyserna togs saltet ur kristallisationskärlet direkt i digeln.

I. Analys af vattenfritt zirkoniumsulfat:

1)	1,5499 gr. salt lemnade efter glödgning	0,6684 gr. =	43,126 %	ZrO ₂ .
2)	1,5445 ” ” ” ”	0,6665 ”	43,153 ”	”
3)	2,1683 ” ” ” ”	0,9360 ”	43,168 ”	”

*) Det torde knapt behöfva anmärkas att vid alla dessa operationer platinakärl användes.

4)	1,0840	gr. salt lemnade efter glödning	0,4670	gr. =	43,081	% ZrO_2 .
5)	0,7913	” ” ” ”	0,3422	”	43,321	”
6)	0,6251	” ” ” ”	0,2695	”	43,113	”
7)	0,4704	” ” ” ”	0,2027	”	43,091	”

Häraf beräknas $Zr = 89,53$ då $O = 16$ och $S = 32,058$.

II. Analys af vattenfritt zirkoniumseleniat:

1)	1,0212	gr. salt lemnade efter glödning	0,3323	gr. =	32,540	% ZrO_2 .
2)	0,8418	” ” ” ”	0,2744	”	32,597	”
3)	0,6035	” ” ” ”	0,1964	”	32,544	”
4)	0,8793	” ” ” ”	0,2870	”	32,640	”
5)	0,3089	” ” ” ”	0,1003	”	32,470	”

Häraf $Zr = 90,13$ då $O = 16$ och $Se = 78,5$.

Tyvärr är selenens atomvikt ej med den säkerhet bestämd, att jag kan använda serien n:o II såsom afgörande för zirkoniums atomvikt. CLARKE har i "A recalculation of the atomic weights" *) sammanställt de tillförlitligaste bestämningarne af detta elements atomvikt: resultaten ligga mellan talen 78,362 och 79,174, en variation, allt för stor för att man ens på ett medeltal skulle kunna grunda någon säkrare beräkning af zirkoniums atomvikt. Snarare skulle man af ofvan anförda analyser och med tillhjälp af det från sulfatet erhållna $Zr = 89,53$ kunna sluta till selenens atomvikt. — Jag har i den följande framställningen endast tagit hänsyn till den förra serien och använder $Zr = 89,53$, ett tal som föga afviker från BERZELIUS.

Metalliskt zirkonium.

Metallen framställes först af BERZELIUS **). I en vid ena ändan tillsluten, vid den andra med ett rörligt lock försedd järncylinder inlades hvarftals vattenfri kaliumzirkonfluorid och metalliskt kalium, hvarefter cylindern upphettades till kaliums smältpunkt. Under tiden omrördes massan med en ståltråd. Därefter påsattes locket, och cylindern upphettades till börjande rödglödning. Då massan efter afsvälning behandlades med vatten, löste sig kaliumfluorid, och zirkonium återstod såsom ett svart pulver, som kunde tvättas med kokhett

*) i Smithson. Miscell. Collect. 444,179.

**) Kongl. Vetensk. Akad. Handl. 1824 s. 300.

vatten utan att söderdelas. Torkadt var det ett kol-liktpulver, som vid rifning mot ett hårdare ämne ej visade någon metallglans. Det var ytterst lätt antändbart och brann med stor häftighet ej blott i luften utan i vätgas, ja, i vacuum. Orsaken härtill är, att det var intimt blandadt med zirkoniumhydrat, hvars hydratvatten vid upphettning verkade oxiderande på en del zirkonium. Hydratet bildades därigenom att vid lösningen uppkommet kalihydrat invercade på oangripet zirkonfluorsalt. För att befria metallen från denna inblandning behandlades densamma med en utspädd lösning af klorvätesyra. Efter några timmars upphettning till 40° var allt hydrat bortskaffadt, och syran angrep blott obetydligt metallen. För att hindra det ytterst fint fördelade metallpulvret att gå igenom filtrum, uttvättades det till en början med salmiaklösning, och därpå, när all zirkonklorid var bortskaffad, med alkohol. Den sålunda framställda rena metallen var ett amorft svart pulver, som under polerstålet lät sammantrycka sig till grafitlika fjäll, som visade en mörkt järngrå glans och ej ledde elektricitet. Upphettas zirkonium i luften, förbrinner det under stark glans, och innan glödgning inträdt, till zirkonjord. Förmodligen i följd af det fint fördelade tillstånd, hvari zirkoniumpulvret afskiljes, fattar det eld, om det efter upphettning i vacuum får svalna och sedan utsättes för luftens inverkan. Af klorsyradt och salpetersyradt kali oxideras det vid upphettning; intimt blandadt med kaliumklorat fattar det eld vid slag. Syror angripa icke vid vanlig temperatur; vid uppvärmning löses metallen af saltsyra och svafvelsyra under vätgasutveckling. Hvarken salpetersyra eller kungsvatten ega någon starkare frändskap till metallen; fluorvätesyra däremot löser den t. o. m. utan uppvärmning.

Ur zirkonjord reduceras metallen lätt genom upphettning med magnesium; reduktionen eger rum i det ögonblick då den tillsatta metallen smälter. PHIPSON *) erhöill på detta sätt zirkonium såsom ett svart pulver, hvilket genom behandling med utspädd saltsyra befriades från magnesium.

BECQUEREL **) har framställt zirkonium genom att leda en elektrisk ström genom en koncentrerad lösning af oxikloriden, hvartill satts något järnklorid; vid negativa polen afsatte sig 4-sidiga, stålgrå taflor. Då ren oxiklorid användes, erhöills ej något zirkonium.

*) Journ. f. pr. Ch. 96,447.

**) Ann. de Ch. et Phys. 48,337.

Kristalliseradt zirkonium har äfven framstälts af Troost *) genom att till järnets smältpunkt upphetta kaliumzirkonfluorid med $1\frac{1}{2}$ vigtsdel aluminium i en digel af gaskol. Sedan massan efter afsvälning behandlats med en blandning af 2 delar vatten och en del saltsyra, återstodo breda kristallblad af zirkoniummetall. Är temperaturen ej tillräckligt hög, bildar sig en legering af zirkonium med aluminium och kisel. Kristallerna äro spröda, hårda och ganska glänsande; till färg och glans liknande antimon; egentliga vigten är 4,15. Kristalliseradt zirkonium har stor motståndsförmåga mot reagentier: det tål glödning i luften utan att förbrännas; smältande kaliumklorat och -nitrat äro utan inverkan. Smältande kalihydrat angriper däremot metallen under bildning af zirkonjord. Till syror förhåller den sig såsom amorft zirkonium.

"Grafit-zirkonium" erhöll Troost *) genom att låta järn vid kopparns smältpunkt inverka på natriumzirkonat. Metallen bildade små, klyfbara, mycket lätta blad af stålgrå färg.

Vid försök att reducera zirkoniumklorid i vätgasström har jag framställt zirkonium, till utseendet närmast öfverensstämmande med Troost's "Grafit-zirkonium." Tyvärr var den mängd, jag deraf erhöll, så ringa att jag ej varit i tillfälle att närmare studera den framställda produkten. Zirkoniumklorid, på vanligt sätt framsteld genom inverkan af torr klorgas på en intim blandning af zirkonjord och sockerkol, fick långsamt sublimera i vätgasström. Det nära 2 meter långa förbränningsrör, hvori zirkonkloriden hade afsatt sig, upphettades på en längd af 1 dec. m. starkt med tillhjälp af tvänne gasbrännare, under det gasblandningen långsamt passerade därigenom. Vid det ställe, där förbränningsröret var glödande, afsatte sig småningom en svart metallspegel. När efter tvänne timmar omkring 1,5 gr. klorid passerat igenom, var glaset belagdt med ett metallglänsande öfverdrag, till färgen svart med ringa dragning åt tombacksbrunt. Utbytet var emellertid så ringa att jag, efter att hafva krossat röret och med knif afskrapat det bladiga, här och där liksom skruppnade öfverdraget, endast hade 4 mgr. till mitt förfogande. I luften syrsattes den sålunda framställda metallen knappast vid glödning; efter oxidation med en smältande blandning af kolsyradt natron och salpeter erhöles zirkonjord.

*) Journ. f. pr. Ch. 97, 171.

Zirkoniums förening med syre: ZrO_2 .

Som zirkonium alltid visar sig såsom en 4-atomig metall — aldrig uppträdande med dubbelatom — bildar den ej mer än en oxid, ZrO_2 . Ur sina föreningar med syror utfälles zirkonjorden af kaustika alkalier såsom hydrat. Före rödglödning förlorar hydratet sitt vatten och öfvergår till zirkonjord. Hela massan förglimmar oftast omedelbart därefter, som om den toge eld. Innan vattnet fullständigt bortgått mörknar zirkonjordens färg för ett ögonblick. Alla zirkonföreningar med flyktiga syror lemna vid tillräckligt stark upphettning zirkonjord.

Ren zirkonjord är ett hvitt, för känseln sträfft pulver af 5,628 eg. vigt vid 10°C.^*). Den är så hård att den repar glas, smälter ej vid starkaste glödning och lyser med stark glans, då den upphettas för blåsrör. Håller den alkali, såsom då hydratet utfälles med kali eller natron, sintrar zirkonjorden vid upphettning tillsammans till en hård porslinsartad massa med mera matt glans än den rena oxiden.

Då A. E. NORDENSKIÖLD glödgade zirkonjord, framställd ur katapleit, tillsammans med borax i en Rörstrands porslinsugn och efter afsvälning behandlade smältan med saltsyrehaltigt vatten, återstod ett färglöst, väl utbildadt kristallpulver med 5,71 eg. vigt **). Kristallerna, som vid analys visade sig bestå af ren zirkonjord, angrepos endast med svårighet af svafvelsyra, men löstes efter smältning med kaliumbisulfat. Under mikroskopet syntes en kombination af längre eller kortare kvadratiske prismor och pyramider. Då zirkonjorden framstälts ur zirkon från Expailly eller ur eudialyt, erhöles öfverensstämmande resultat, blott var eg. vigten därvid resp. 5,742 och 5,624. Zirkonjorden visade sig vara isomorf med rutil, kassiterit och zirkon.

MICHEL-LÉVY och BOURGEOIS ***) hålla före, att i kvadratiske systemet kristalliserad zirkonjord bildas vid stark glödning under några få minuter af zirkon (mindre än 0,010 gr.) med tiodubbla vigten soda. Jag har under samma omständigheter endast erhållit hexagonala kristaller, utan tvifvel till allra största delen bestående af natriumzirkonat.

*) BERZELIUS har däremot uppgifvit 4,3, BERLIN 4,9, HERMANN 5,45 och SJÖGREN 5,5, utan angifvande af temperatur.

**) Pogg. Ann. 114,625.

***) Compt. rend. 94,812.

Den glödgade, från hydratvatten befriade, zirkonjorden löser sig endast i svafvelsyra och fluorvätesyra. Bäst bringar man den i lösning genom den fint pulvriserade jordens behandling med lika delar vatten och koncentrerad svafvelsyra. Blandningen upphettas och öfverskott af syra afrykes, då i vatten lösligt zirkoniumsulfat återstår. Zirkonjordens löslighet i svafvelsyra skall enligt HERMANN *) befordras genom tillsats af något natriumsulfat. Genom digering med fluorvätesyra, eller bättre genom smältning med fluoramonium, bildas i fluorvätehaltigt vatten löslig zirkonfluorid. Efter smältning med kaustika eller kolsyrade alkalier löser sig zirkonjorden äfven i saltsyra, beroende därpå att vid smältningen bildas af syra lösligt alkalizirkonat.

Zirkonhydrat:

Hydratet är en hvit, voluminös massa; fäldt i köld ur svafvelsur lösning är det geléartadt och innehåller svafvelsyra (såsom basiskt sulfat), hvarifrån det kan befrias genom att under flere timmar kokas med alkali. Det löser sig lätt i starkare såväl koncentrerade som utspädda syror. Endast när det en tid kokats, eller då det tvättats med kokhett vatten, angripes det mindre lätt. Torkadt krymper det tillsamman och bildar halft-genomlysande klumpar, som med stor svårighet lösas af syror.

Hydratet har stor benägenhet att vid utfällning ur moderluten upptaga främmande ämnen, såsom alkalier och metallsalter, från hvilka den ej genom tvättning kan befrias. Redan BERZELIUS har anmärkt att analyser af zirkon gåfvo för hög zirkonjordshalt, därför att den af amoniak, vid närvaro af alkalier, fälda jorden höll alkalisalt **). Då denna omständighet ej är utan vikt, särskildt vid mineralanalyser, meddelar jag några försök som jag häröfver anställt.

En lösning af zirkonylklorid delades i 4 lika stora delar; hvardera utgjorde 60 cc.

1) Vid fällning med amoniak och upphettning till kokning erhöles 0,2650 gr. $ZrO_2 = 100,00$ procent.

*) Journ. f. pr. Ch. 31,75.

**) Pogg. Ann. 4,134.

2) Lösningen gjordes alkalisk med rent kalihydrat och upphettades till kokning. Fällningen tvättades så länge filtratet efter afdunstning lemnade någon återstod. 0,2747 gr. = 103,66 procent ZrO_2 erhöles.

3) Lösningen försattes med 1 gr. klorkalium och fälades med amoniak. Fällningen behandlades som i 2). 0,2654 gr. = 100,15 procent ZrO_2 erhöles.

4) Lösningen försattes med 10 gr. klorkalium och behandlades såsom föregående. Därvid erhöles 0,2778 gr. = 104,83 procent ZrO_2 .

Häraf framgår att man vid fällning af zirkonjord med kali- och natronhydrat ej erhåller densamma fri från alkali, samt att vid användandet af amoniak de fasta alkaliernas salter öfva ett likartadt inflytande; är alkalihalten mindre blir zirkonjorden renare.

I köld fälles zirkonjorden först efter någon tid fullständigt af amoniak. För att utröna zirkonsalters löslighet i en amoniakalisk vätska anställes följande försök. Af kristalliseradt salt, antingen oxiklorid eller sulfat, bereddades en lösning i vatten; däraf afsattes med en byrett, indelad i tiondedelar af kubikcentimeter, följande portioner:

Zirkonylchlorid-lösning cc.	Kaust. ak. cc.	Salmiak cc.	Vatten cc.	Totala volumen cc.	Timmar *)	Fäld ZrO_2 gr.	ZrO_2 i %.
15	5	—	—	20	$\frac{1}{6}$	0,329	97,34
15	5	—	—	20	22	0,332	98,22
15	5	—	105	125	22	0,3305	97,78
15	10	—	100	125	22	0,3355	99,26
15	5	5	105	125 +	22	0,338	100
15	5	—	105	125	$\frac{1}{3}$ (i kokning)	0,338	100
Lösning af zirkoniumsulfat cc.							
20	5	—	100	125	$\frac{1}{6}$	0,277	97,71
20	5	—	100	125	48	0,278	98,06
20	5	—	100	125	$\frac{1}{3}$ (i kokning)	0,2835	100

Af dessa försök finner man att ju längre tid fällningen får stå, desto fullständigare försiggår densamma. Öfverskott af amoniak påskyndar, och utspädning med vatten hindrar uttällningen. Närvaron af amoniaksalter synes här, som vid lerjordens salter, bidraga till ett fullständigt uttällande af hydratet.

*) Under hvilka fällningen fick stå, innan den filtrerades och tvättades.

1. **Zirkonylhydrat:** $\text{ZrO}(\text{OH})_2$.

Allt efter de förhållanden, under hvilka hydratet torkas, håller det olika mängd vatten. Ofvanstående formel tillkommer hydrat, som torkats vid 100° tills konstant vikt erhöles.

Analys. 1) 0,257 gr. vid 100° torkadt zirkonhydrat, som i köld utfälts med amoniak ur en lösning af oxiklorid och tvättats med kallt vatten, förlorade vid glödgning 0,033 gr.

2) 0,4465 gr. vid samma temperatur torkadt hydrat, fäldt med amoniak i kokning och tvättadt med varmt vatten, förlorade vid glödgning 0,055 gr.

	I procent:	Funnet:	Beräknadt:
		¹	²
ZrO_2		87,16	87,68
H_2O		12,84	12,32
			87,10
			12,90.

BERZELIUS *) erhöile 12,89 procent vatten och PAYKULL **) i medeltal af tre analyser 13,49 procent.

2. **Zirkonhydratet:** $\text{ZrO}(\text{OH})_2 + \text{Zr}(\text{OH})_4$.

Vid 80° tyckes sammansättningen närmast öfverensstämma med denna formel.

Analys. 0,285 gr., vid nämnda temperatur till konstant vikt torkadt hydrat, förlorade vid glödgning 0,057 gr.

	I procent:	Funnet:	Beräknadt:
ZrO_2		82,77	81,82
H_2O		17,23	18,18.

Samma resultat erhöile PAYKULL vid analys å hydrat, som han torkat öfver svafvelsyra i luftförtunnadt rum. PAYKULL har emellertid senare visat att hydratet, då det utan föregående torkning förvaras i luften, därur upptager kolsyra ehuru i ringa mängd ***).

*) Kongl. Vetensk. Akad. Handl. 1824.

**) Öfvers. af Kongl. Vetensk. Akad. Förhandl. B. 30 N:o 6, 27.

***)) " " " " " " " " B. 35 N:o 7, 53.

Zirkoniums föreningar med svafvel, kol och kväfve:

Svafvelzirkonium.

Då BERZELIUS upphettade zirkonium med svafvel i vätgas-atmosfär, förändrade det sig under värmeutveckling till ett kanelbrunt pulver, som ej under polerstålet antog någon glans *). Hvarken svafvelsyra, salpetersyra eller saltsyra angriper detsamma, kungsvatten inverkar endast med svårighet, lätt löses det däremot af fluorvätesyra. Af smältande kaustika alkalier sönderdelas det. Kalihydratet och svafvelzirkonium bilda därvid zirkonjord och svafvelkalium.

FREMY **) framställde en likartad förening (som dock möjligen äfven innehöll syre) genom upphettning af zirkonjord i kolsvaflegas.

PAYKULL erhöll äfven en kanelbrun förening af zirkonium med svafvel, då han sublimerade zirkoniumklorid i vätesvafle-atmosfär. Vid upphettning förbrann den lätt till zirkonjord och svafvelsyrlighet, och af salpetersyra samt kungsvatten angreps den lifligt. Föreningen var dock ej alldeles fri från zirkonjord ***).

Zirkonium och kol.

Då BERZELIUS reducerade kaliumzirkoniumfluorid med kolhaltigt kalium, erhöll han ett pulver, som till det yttre liknade zirkonium, men som vid lösning i fluorvätesyra lemnade kol och vid behandling med saltsyra utvecklade en gas af samma lukt som förmärkes, då tackjärn löses i syra. Vid förbränning lemnade det grå zirkonjord, som innehöll oförbrändt kol *).

Zirkonium och kväfve.

Då MALLET †) i en kalkdigel smälte amorft zirkonium med aluminium, och digeln under smältningen fått en spricka, innehöll den efter afsvälning en mörkgrå massa med insprängda aluminiumkorn. Efter behandling med saltsyra återstodo gula, glänsande tärningar, inbäddade i en färglös glasmassa.

*) Kongl. Vetensk. Akad. Handl. 1824 s. 300.

**) Ann. de Ch. et Phys. [3] 38, 326.

***) Öfvers. af Kongl. Vetensk. Akad. Förhandl. B. 30 N:o 6, 23.

†) Journ. f. pr. Ch. 80, 381.

Tärningarne utvecklade amoniak vid smältning med alkalier. Samma zirkonium-förening erhöLL MALLEt, då zirkon starkt glödgades i en ström af amoniakgas. En gråbrun eller svart kropp bildades, som visade nyss nämnda reaktion till smältande alkalier, och som vid upphettning i luften lätt antändes.

Zirkoniums salter:

Zirkonjorden ingår föreningar både med syror och baser. Företrädesvis har den dock karakteren af en basbildare, och endast i förening med alkalier samt andra starka baser är den i stånd att spela rolen af en syra. Zirkonjordens föreningar med syror äro dels lösliga dels olösliga i vatten; i senare fallet sönderdelas de emellertid af starkare syror. Med många, särskildt de starka oorganiska syrorna, kan zirkonjorden bilda föreningar i flere förhållanden. De därvid bildade, vanligen mer eller mindre basiska, salterna äro ej sällan lösliga i vatten. Såvida den ingående syran ej ger dem sin färg, äro salterna färglösa. Deras lösningar hafva en rent sur smak, fällas ej af vätesvafva och karakteriseras — särskildt kloriden — genom den orangeröda färg, de gifva gurkmejpapper, äfven då fri syra är närvarande. Emellertid synes BRUSH's uppgift, att denna reaktion är så karakteristisk att 1 del zirkonsalt löst i 5000 delar vatten tydligt färgar papperet, vara öfverdrifven *). De i vatten olösliga salterna äro i allmänhet hvita, hydratet liknande, fällningar, som bildas då syran, eller ett alkalisalt däraf, sättes till oxikloriden, sulfatet eller ett annat lösligt salt. Vid glödgning sönderdelas de salter som hålla flyktiga syror, och ren zirkonjord återstår.

I denna framställning gifves namnet *zirkonium*-föreningar åt sådana salter, där Zr^{IV} utgör den positiva radikalen; benämningen *zirkonyl*-salter användes då ZrO^{II} intager samma plats. Salter, där förhållandet mellan zirkonjord och syra är större än i dessa, nämnas *basiska zirkonyl*-salter. Namnet *zirkon*-salt användes då den rationela sammansättningen lemnas ofärdig.

Till reaktionsmedel förhålla sig lösningar af zirkonsalt på följande sätt. *Kaustiskt kali* och *natron* fälla hvitt, flockigt, i öfverskott af fällningsmedlet olösligt hydrat, som ej genom tvättning kan befrias från en ringa halt af al-

*) Journ. f. pr. Ch. 62,7.

kali. *Amoniak* eller *svafvelamonium* faller hydrat, förorenadt af basiska salter, från hvilka hydratet befrias genom långvarig kokning med amoniak. Fällningen är olöslig i öfverskott af fällningsmedlet samt i amoniumsalter. Vinsyra hindrar hydratets utfällning af alkalier. *Kolsyrade alkalier*, neutrala och sura, fälla hvita, voluminösa basiska karbonater, fullständigt lösliga i öfverskott af karbonatet endast såvida zirkonsaltet var rent, eller fällningen åtminstone ej innehöll några i öfverskott af alkalikarbonat olösliga oxider. *Svafvelsyrlig amoniumoxid* förhåller sig på samma sätt. *Oxalsyra* och *alkali-oxalater* fälla ur lösningar, som ej hålla någon större mängd af fri syra, en vit fällning, hvilken dock redan i ganska ringa öfverskott af oxalsyra genast löses. I starkt sura lösningar erhålles däremot alldeles ingen fällning. *Ferrocyankalium* ger i lösningar, som ej hålla fri syra, en i gulgrönt stötande, slemmig fällning. *Ferri-cyankalium* är utan märkbar inverkan. *Kaliumsulfat* i öfverskott ger med zirkonsalter en vit, pulverformig fällning af basiskt sulfat, något löslig i vatten, lättare i syra. I en koncentrerad lösning af kaliumsulfat är fällningen ej fullkomligt olöslig. Motsvarande natriumsalt ger ej någon sådan fällning. *Natriumtiosulfat* faller ur kokande lösningar basiskt zirkonylsulfid; dock är fällningen icke fullständig. *Bernstensyrade* och *benzoësytrade alkalier* fälla hvita salter. *Galläppletinktur* ger i koncentrerade lösningar en riklig, gul, geléartad fällning, löslig i öfverskott af tinkturen. Zirkoniums oxid och salter lysa, vid upphettning på kol, mycket starkt och antaga med *koboltsolution* en smutsigt violett färg. Smält tillsammans med *borax* eller *fosforsalt*, löses zirkonjorden till ett klart glas, som, vid full mättning, efter afsväning är mjölkhvitt *). Af smältande *kolsyrade alkalier* sönderdelas zirkonsalter så småningom, under bildning af alkalizirkonat. Zirkonföreningar gifva vid glödgning ett spektrum med följande karakteristiska linier: 6127 i den röda, 4815, 4771, 4738, 4709 och 4686 i den blå delen (THALÉN).

*) BERZELIUS: "Om Blåsrörets anv. i Kemi och Min." sid. 86.

I. Zirkoniums föreningar med baser.

Natriumzirkonat: $\text{Na}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{ZrO}$.

Då zirkonjord eller dess salter smältes med kolsyrade alkalier, utdrifver den kolsyra ur karbonatet och bildar alkalizirkonat. Genom att bestämma den bortgångna kolsyran har jag funnit, att vid användande af soda i öfverskott bildas föreningen $\text{Na}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{ZrO}$. Äfven vid upphettning till högsta möjliga temperatur för en å härvarande laboratorium befintlig vattenbläster — ljus rödglödning — under $2\frac{1}{2}$ timmes tid, har jag ej erhållit någon mera basisk förening.

Då jag använde 0,1 gr. ZrO_2 och tioudubbla vigten soda, förlorades efter 15 minuters stark upphettning jämt den ekvivalenta mängden kolsyra, oberäknadt 0,006 gr., som utgjorde förlusten, då 1 gr. kolsyradt natron upphettades under samma förhållanden. Då 0,1738 gr. ZrO_2 och soda i samma propotion som förut användes, utdrefs en molekul kolsyra (på 1 mol. ZrO_2) först efter 30 minuter — $\frac{1}{3}$ af kolsyran bortgick redan efter 5 minuter. Smältan upphettades därefter under 2 timmar vid samma höga temperatur: vigtsförlusten blef högst obetydlig och den samma som vid smältning af soda.

Enligt HJORTDAHL finnes en mera basisk förening med natron, $\text{Na}_4 \cdot \text{O}_4 \cdot \text{Zr}$; för dess framställande upphettade han zirkonjord med öfverskott af soda under sex timmar till hvitglödning *).

Då smältan af soda och natriumzirkonat behandlas med kallt vatten, erhålles, jämte zirkonjord såsom ett amorft pulver och i flockar, en kristallinisk återstod, som under mikroskopet visar sig bestå af hexagonala taflor. Af saltsyra lösas dessa kristaller — åtminstone de allra flesta **) — lättare än det amorfa pulvret; behandlas blandningen med kokhett vatten, minskas kristallernas antal, medan den amorfa, af saltsyra olösta återstoden ökas.

Som jag ej lyckats erhålla dessa kristaller fria från inblandad zirkonjord, har jag ej genom analys kunnat med säkerhet afgöra, huruvida de uppkommit först vid smältans behandling med vatten, eller om de äro ofvannämnda, vid

*) Ann. der Ch. u. Phys. 137, 34.

**) Några få af dessa hexagonala kristaller, som äro betydligt större och tunnare samt med hvarandra nästan alltid förvuxna, tyckas företrädesvis vara svårangripliga af syran. Huruvida dessa äro identiska med de af MICHEL-LÉVY och BOURGEOIS (i Compt. Rend. 94, 812) beskrifna kristallerna af zirkonjord (framställda genom att smälta zirkon med 2 ggr dess vikt soda), må tills vidare lemnas ofafgjordt.

smältningen bildade natriumzirkonat: $\text{Na}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{ZrO}$. Utom nyss nämnda reaktioner talar följande försök för det senare alternativet. 0,1338 gr. zirkonjord smältes för blästern med tiobubbla vigten kolsyradt natron under 30 minuter, smältan behandlades med kallt vatten och det olösta tvättades därmed på filtrum, så länge filtratet gaf tydlig alkalisk reaktion. Zirkonjorden hade därvid upptagit så mycket alkali, att dess vikt efter torkning och glödning utgjorde 0,1773 gr. — viktstillökningen var sålunda = 0,0435 gr. Genom upprepad behandling med varm utspädd saltsyra löstes 0,0767 gr. klornatrium (motsv. 0,0407 gr. Na_2O) och 0,0789 gr. ZrO_2 . Då glödgad zirkonjord ej löses i saltsyra, gick endast den zirkonjord i lösning, som fans förenad med natron. I procent bestod sålunda natriumzirkonatet af:

Beräknadt ur formeln $\text{Na}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{ZrO}$:		
Na_2O	34,03	33,81
ZrO_2	65,97	66,19.

Den ringa del af det kristalliserade pulvret, som motstår inverkan af syror, består troligen af ren zirkonjord, som antingen efter zirkonatets sönderdelning behållit dess kristallform, eller ock direkt bildats vid smältningen.

HIORTDAHL samt MELLIS *) uppgifva olika sammansättning för den produkt, som återstår, då en smälta, som erhållits vid dekomposition af zirkon med natriumkarbonat, behandlats med vatten. Den förre erhöll Na_2O , $8\text{ZrO}_2 + 12 \text{ aq.}$, den senare Na_2O , 8ZrO_2 , $\text{SiO}_2 + 11 \text{ aq.}$ Vid användandet af kaliumkarbonat erhöll MELLIS K_2O , ZrO_2 , 2SiO_2 . Antagligt är att dessa produkter utgöra en blandning af alkalizirkonat med zirkonjord eller zirkon.

Calcium- och magnesiumzirkonater.

Då en blandning af zirkonjord och kiselsyra glödgades med öfverskott af klorcalcium, erhöles efter massans behandling med vatten och något saltsyra (hvarvid kiselsyra afskildes) ett glänsande kristalliniskt pulver af calciumzirkonat, som dock alltid var förorenadt af amorf zirkonjord, så att någon tillförlitlig analys ej kunde verkställas **).

Likaså erhöles HIORTDAHL vid hvitglödning af magnesiumklorid med zirkonjord och kiselsyra, under tillsats af något salmiak, en kristallinisk förening

*) Zeitschr. f. Ch. [2] 6,296.

**) HIORTDAHL i Ann. d. Ch. und Pharm. 137,236.

mellan talk och zirkonjord. Därmed voro kristaller af periklas — MgO — intimt blandade, hvilket omöjliggjorde en tillförlitlig analys. Det bildade saltet visade karakteristiskt utbildade, rombiska prismor med ett par af ytor särdeles väl utvecklade.

II. Zirkoniums föreningar med syror.

A. Haloidsalter.

Med klor, brom och fluor ingår zirkonium normala föreningar, hvari finnas fyra atomer haloid. Zirkoniumklorid och -bromid kunna endast framställas på torra vägen; af vatten sönderdelas de genast i kristalliserbart oxisalt (zirkonylföreningar) och fri vätesyra. Zirkoniumfluoriden existerar däremot i vattenlösning, såvida fri syra finnes närvarande. Af cyanföreningar är blott zirkonylsalt känt. Förutom de kristalliserade zirkonylsalterna, där *en* atom syre ersätter *två* atomer klor, brom etc., finnas ännu mer basiska, i vatten lösliga salter, som bildas af zirkonylföreningarna vid upprepade lösning i vatten och afdunstning.

Zirkonklorider:

1) Zirkoniumklorid: ZrCl_4 .

Då man glödgar en blandning af zirkonjord och kol i klorgas-ström, erhålles ett hvitt sublimat af zirkoniumklorid. Upphettningen sker lämpligast i ett svårsmält glaströr, då kloriden afsätter sig i rörets kallare del. Äfven om en blandning af pulveriserad, järnfri zirkon och kol upphettas i klorgas, bildas, enligt WÖHLER, zirkoniumklorid jämte lättare flyktig kiselklorid.

Den sublimerade kloriden är en hvit, i luften rykande kristallmassa. Af luftens fuktighet sönderdelas den småningom under bildning af oxiklorid, hvilken äfven efterhand utbyter klor mot hydroxyl. Sålunda var förhållandet mellan zirkonium- och klor-atomerna i ett preparat af zirkoniumklorid, som under något öfver ett års tid förvarats i ett i ena ändan öppet glaströr, 1 : 1,503, hvaraf saltets sammansättning $\text{ZrOCl}_2 + \text{ZrO}^{\text{Cl}}_{\text{OH}} + \text{naq.}$ Kastad i vatten fräser kloriden under stark värmeutveckling; lösningen håller zirkonylklorid och saltsyra.

I köld absorberar zirkoniumklorid amoniak; föreningen är, enligt PAYKULL *), obeständig och af vexlande sammansättning.

Analys. Zirkoniumklorid, som långsamt fått sublimera i vätgas-ström, indrefs med tillhjälp af en gasbrännare i en del af glaströret, som på förhand gjorts därtill passande, och insmältes under det en kolsyre-ström leddes därigenom. Glasröret öppnades och kloriden löstes i vatten. 0,323 gr. $ZrCl_4$ lemnade vid fällning med amoniak och fällningens kokning därmed zirkonhydrat, som efter glödning gaf 0,174 gr. ZrO_2 . Ur filtratet fäldes efter tillsats af salpetersyra och silfverniträt 0,777 gr. $AgCl$.

I procent:	Funnet:	Beräknadt:
Zr	39,69	38,70
Cl	59,49	61,30
	99,18	100,00.

Förlusten i analysen förorsakades däraf, att glaströret ej kunde öppnas under vatten, utan i luften. Vid behandling med vatten uppkom genom den lifliga reaktionen en förlust af klor (i form af saltsyra). HERMANN och PAYKULL hafva förut analyserat detta salt.

Dubbelsalter af $ZrCl_4$.

$2ZrCl_4 + PCl_5$. Genom inverkan af fosforpentaklorid på zirkoniumklorid eller zirkonjord erhöLL PAYKULL en karakteristisk förening af formeln $2ZrCl_4 + PCl_5$, som vid omkring 240° smälter till en vattenklar vätska, hvilken vid 325° kan destilleras. Vid vanlig temperatur är det en strålig, silfverhvit kristallmassa, som af vatten sönderdelas under afskiljande af zirkonfosfat.

$2KCl + ZrCl_4$. Då kloriden sublimerade öfver klorkalium, smälte detta salt betydligt lättare än vanligt. Smältan hölls en längre tid upphettad till svag rödglödning, och innan den analyserades, leddes en kolsyre-ström igenom, för att utdrifva möjligen inblandad zirkoniumklorid. Vid starkare upphettning kunde föreningen bringas i kokning. Om zirkoniumklorid fick afsätta sig i öfverskott i den del af röret, där dubbelsaltet bildades, och blandningen sedan upphettades, tycktes zirkoniumkloriden smälta — den sublimerar eljes direkt — och den öfversta delen af saltet kom snart i stark kokning, under det zirkonklorid afsatte sig i den kallare delen af röret. Efter en tid var smältpunkten

*) Öfvers. af Kongl. Vetensk. Akad. Förh. B. 30, N:o 6, 22.

åter densamma som förut; zirkoniumklorid hade bortgått, och det förra, svårsmältare dubbelsaltet återstod. Tvänne föreningar finnas utan tvifvel, af hvilka den ena, som är zirkoniumrikare, smälter redan omkring 250° och är mycket obeständig.

Analysen utfördes så, att dubbelsaltet, som insmälts i en del af glaströret, löstes i vatten; zirkonjorden fälles med amoniak och filtratet indrefs till torrhet, då klorkalium återstod. 1,431 gr. salt salt lemnade 0,431 gr. ZrO_2 och 0,625 gr. KCl.

I procent:	Funnet:	Formeln $5KCl + 2ZrCl_4$	och $2KCl + ZrCl_4$
Zr	22,19	21,43	23,53
KCl	43,67	44,62	39,19.

Det analyserade saltet var icke fullkomligt rent, utan innehöll öfverskott af klorkalium, sannolikt i följd däraf det bildade dubbelsaltet delvis sönderdelats. Ehuru analysen bäst öfverensstämmer med den förra formeln är saltets sammansättning sålunda utan tvifvel $2KCl + ZrCl_4$, analog med natriumföreningen.

$2NaCl + ZrCl_4$. Då PAYKULL sublimerade zirkoniumklorid öfver klornatrium, erhöll han detta salt, som vid möjligast låga temperatur befriades från öfverskjutande zirkoniumklorid.

2) Zr_2OCl_6 .

Genom upprepad sublimering af kloriden erhöillo DEVILLE och TROOST *) en flyktig oxiklorid af denna sammansättning, sålunda analog med den under liknande förhållanden bildade Si_2OCl_6 .

3) **Zirkonylklorid:** $ZrOCl_2 + 8aq$.

Vid zirkoniumkloridens lösning i vatten, eller då hydratet behandlas med saltsyra och lösningen afdunstas, anskjuta prismatiska, sidenglänsande kristaller af s. k. oxiklorid. Kristallerna bilda, i synnerhet då afdunstningen sker långsamt, vackra stjärnformiga grupper **). De lösas ytterst lätt i vatten och äfven i alkohol, mindre lätt i koncentrerad saltsyra, hvarför en koncentrerad lösning af kloriden fälles, då den indroppas i stark saltsyra (såsom ett amorft pulver med $6 \frac{1}{2}$ mol. vatten enligt PAYKULL). Kristallerna äro föga bestän-

*) Compt. rend. 73,575.

**) VAUQUELIN'S uppgift, att kristallerna vid närvaro af något kiselsyra bli kubiska och därvid sakna någon större konsistens, beror på ett misstag (Ann. de Ch. 22,179).

diga, så att de ganska snart bli ogenomskinliga och förlora både en del af sin klorhalt och af kristallvattnet. Vid starkare upphettning återstår ren zirkonjord. Utan tvifvel är "trefaldt basisk klorzirkonium-zirkonoxid," eller $2\text{ZrOCl}_2 + \text{ZrO}_2$, en produkt, som HERMANN uppger bildas vid lindrig upphettning af oxiklorid och som är olöslig i vatten, att betrakta som en blandning af zirkonjord och basisk zirkonylchlorid.

Analys. 0,623 gr. kristalliseradt salt, som raskt torkats mellan papper, löstes i vatten. 0,238 gr. ZrO_2 utfälldes med amoniak; ur filtratet erhöles efter tillsats af salpetersyra och silfverniträt 0,5457 gr. AgCl .

I procent:	Funnet:	Beräknadt:
Zr	28,14	27,94
Cl	21,66	22,12
O + H_2O	50,20	49,94.

Ett härmed öfverensstämmande resultat lemna 3 analyser, som PAYKULL utfört. HERMANN och efter honom NYLANDER använda formeln $\text{ZrOCl}_2 + 9\text{aq.}$, och MELLIS uppger att "HERMANNS zirkonoxyklorid" håller 4 $\frac{1}{2}\text{aq.}$ *). För riktigheten af ofvanstående formel ($\text{ZrOCl}_2 + 8\text{aq.}$) talar dessutom dels öfverensstämmelsen med bromid och jodid, dels de af NYLANDERS analyser som äro utförda å ren oxiklorid, ty, ehuru ganska mycket differerande sinsemellan, närma dessa sig dock på det hela taget mest den af PAYKULL uppställda formeln (se sid. 8).

Dubbelsalter af ZrOCl_2 .

De försök, jag gjort att framställa dubbelsalter mellan zirkonylchlorid och andra klorider, hafva blott bidragit att konstatera zirkonföreningarnas obenägenhet att bilda kristalliniska föreningar med andra salter. Klorkalium och zirkonylchlorid afvägdes; lösningar af dessa salter blandades med hvarandra i det förhållande att klorhalten i båda var densamma. Efter frivillig afdunstning afsatte sig omkring kristallisationskärllets kanter tydliga kristaller af oxiklorid och vid dess botten kuber af klorkalium. Samma utgång hade ett försök af framställa röeningen $\text{KCl} + \text{ZrOCl}_2$. Kviksilfverchlorid och oxiklorid hafva ej håller kunnat förmås att kristallisera tillsammans.

*) Zeitschr. f. Ch. [2] 6,296.

PAYKULL har gjort försök att framställa föreningar med KCl , NaCl , BaCl_2 , ZnCl_2 och AuCl_3 , men alla lemnade ett negativt resultat. Ur en blandning af ekvivalenta mängder oxiklorid och platinaklorid erhöLL NILSSON små ljusgula, snedt fyrsidiga prismor med sammansättningen $\text{ZrOCl}_2 + \text{PtCl}_4 + 12\text{aq.}$, som vid 100° afgåfvo 6 molekuler vatten*). Likaså lemnade en blandning, som på tre molekuler platinaklorur höll två molekuler zirkonylklorid, efter afdunstning till torrhet i vattenbad, ett i fyrsiga prismor kristalliseradt salt. Då NILSSON omkristalliserade detsamma vid 30° , afsatte sig ur den sirupstjocka lösningen en förening af ytterst fina, kulformigt förenade nålar. Analysen gaf sammansättningen $\text{ZrOCl}_2 + \text{PtCl}_2 + 8\text{aq.}$

4) Löslig basisk zirkonylklorid: $\text{ZrO}_{\text{OH}}^{\text{Cl}} + \text{aq.}$

BERZELIUS har först iakttagit att, då en lösning af kristalliserad zirkonylklorid afdunstas på vattenbad, återstår en hvit, gummiartad massa, som innehåller hälften så mycket klor som den kristalliserande kloriden och som fortfarande löser sig i vatten. Samma förening erhöLL ENDEMANN**) genom att fälla en koncentrerad alkoholisk lösning af oxikloriden med eter. Fällningen var löslig i kall alkohol, men sönderdelades af varm. Om den i köld beredda lösningen i alkohol åter fälades med eter, erhöLLS ett mera basiskt salt med 7 klor på 8 zirkonium; sammansättningen var sålunda $7\text{ZrO}_{\text{OH}}^{\text{Cl}} + \text{ZrO}(\text{OH})_2$.

Kokas utspädda lösningar af kloriden under en längre tid, utfaller större delen af zirkonjorden såsom en geléartad massa. Fällningen utgöres af ett basiskt zirkonylsalt; vid tvättning med varmt vatten, så länge saltsyra finnes i det det genomgånga, sönderdelas det emellertid och rent hydrat återstår.

Zirkonbromider:

1) Zirkoniumbromid: ZrBr_4 .

Vid glödning af en blandning af zirkonjord och sockerkol i en ström af brom- och kolsyregas, bildades en gulhvīt, ganska svårt sublimerbar kristall-

*) Öfvers. af Kongl. Vetensk. Akad. Förhandl. B. 33 N:o 7, 18.

**) Journ. f. pr. Ch. N. F. 11, 219.

masssa. Reaktionen försiggår svårare än vid kloriden, den bildade produkten sönderdelas lättare, men förhåller sig till reagentier på samma sätt. MELLIS har förut framställt detta salt *).

2) Zirkonylbromid: $\text{ZrOBr}_2 + 8\text{aq.}$

Nyss uttälldt hydrat löser sig med lätthet i bromvätesyra. Äfven bromvatten angriper hydratet så småningom, ehuru mycket långsamt. Lösningen af bromid i bromvätesyra fick afdunsta, till en början på vattenbad, därefter öfver kalihydrat och svafvelsyra. Efter en vecka började glänsande, platta, nålformiga kristaller afsätta sig vid kanten af kristallisationskärlet, och om några dagar var hela kärlet fylldt af en kristallmassa, i hög grad liknande zirkonylklorid och starkt färgad af brom.

Saltet blir i luften efterhand ogenomskinligt under afgifvande af bromväte. Som det lätt deliquescerar och den sura moderluten starkt angriper linne och isynnerhet papper, måste man, innan det lägges i präss, så mycket som möjligt befria det från moderlut och företaga präsningen raskt.

Analys. 1) 1,1453 gr. salt löstes i vatten och behandlades såsom motsvarande klorförening. 0,3163 gr. ZrO_2 och 1,0811 gr. AgBr erhöles.

2) 0,6668 gr. salt af annan beredning gaf likaledes 0,1885 gr. ZrO_2 och 0,6064 gr. AgBr.

I procent:	Funnet:		Beräknadt:
	1	2	
Zr	20,35	20,83	21,87
Br	40,16	38,70	39,05
O + H_2O	39,49	41,47	39,08.

Salt, som fått fullständigt utkristallisera, stått någon längre tid äfven kalihydrat och prässats mellan papper, hade förlorat bromväte.

Två *analyser* å detta preparat gafvo följande resultat: 1) 0,675 gr. salt gaf 0,220 gr. ZrO_2 och 0,535 gr. AgBr. 2) 0,344 gr. salt gaf 0,115 gr. ZrO_2 och 0,272 gr. AgBr.

*) Zeitsch. f. Ch. [2] 6,296.

I procent:	1	2
Zr	24,01	24,64
Br	33,73	33,64
O + H ₂ O	42,26	41,72.

3) **Löslig basisk zirkonylbromid:** $\text{ZrO}^{\text{Br}}_{\text{OH}} + 4\text{aq.}$

Afdunstas en lösning af zirkonylbromid i värme, frigöres hälften af den bundna bromen i form af bromväte, och ett basiskt salt af denna sammansättning bildas. Det är en i brunt stötande gummimassa, löslig i vatten.

Analys. 1) 0,695 gr. salt löstes i vatten och fäldes med amoniak; därvid erhöles 0,312 gr. ZrO_2 . Filtratet gaf med silfverniträt 0,475 gr. AgBr.

2) 1,565 gr. salt, på lika sätt behandlad, gaf 0,706 gr. ZrO_2 och 1,027 gr. AgBr. — Bägge preparaten voro, efter indrifning till torrhet vid omkring 60°, en dag torkade öfver svafvelsyra.

I procent:	Funnet:		Beräknadt:
	1	2	
Zr	33,07	33,23	32,62
Br	29,08	27,92	29,12
O + H ₂ O	37,85	38,85	38,26.

Vid lösningens utspädning och kokning erhålles äfven här en hvit fällning, som efter tvättning med varmt vatten är fri från brom.

Zirkonjodider:

Då jag lät jod i kolsyre-ström sublimera äfven en till olika temperaturgrader upphettad blandning af zirkonjord och sockerkol, bildades ingen jodid.

Zirkonyljodid: $\text{ZrOJ}_2 + 8\text{aq.}$

Af kall utspädd jodvätesyra angripes hydratet endast med svårighet, men vid upphettning på vattenbad löses det något lättare. Vid lösningens långsamma afdunstning bildar sig en kristallmassa af fina, platttryckta nålar, i hög grad påminnande om motsvarande klorid och bromid. Kristallerna vore alltid

blandade med afskild jod, hvarifrån de så fullständigt som möjligt befriades genom upprepad behandling med kloroform och kolsvafva. Deras färg var fortfarande ljust gulbrun, oaktadt dessa reaktionsmedel ej mer förmådde utdraga någon jod. I beröring med luften, och då de torkades mellan papper, voro kristallerna föga beständiga.

Analys. 1) 1,706 gr. salt löstes i vatten; zirkonjorden fälades med amoniak, och ur filtratet tälades jod med silfverniträt. 0,419 gr. ZrO_2 och 1,612 gr. AgJ erhöles.

2) Af 0,785 gr. i vatten löst salt erhöles 0,190 gr. ZrO_2 — bestämningen af jod misslyckades.

I procent:	Funnet:		Beräknadt:
	1	2	
Zr	18,09	17,83	17,79
J	51,06		50,41
$\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	30,85		31,80.

Lösningar af zirkonyljodid sönderdelas vid uppvärmning, det vid afdunstning erhållna saltet är vanligen starkt färgadt af jod.

Zirkoncyanider:

[1) Zirkonylcyanid?]

Då till en lösning af oxiklorid i vatten sättes cyankalium, erhöles en hvit voluminös fällning, vätskan antager en mörkare färg och cyanväte utvecklas. Så småningom utfaller all zirkonjord.

2) Zirkonylferrocyanid: $(\text{ZrO})_2 \cdot \text{Cy}_6\text{Fe} + \text{naq.}$

Då ferrocyankalium sättes till lösningen af ett zirkonsalt, som ej innehåller fri syra, uppkommer en ymnig, fint fördelad, i gulgrönt stötande fällning af zirkonylsalt. Upphettas lösningen, utfaller mer däraf; finnes fri syra närvarande eller användes zirkoniumsulfat, färgas fällningen därvid mörkblå af ferrocyanvätesyrans oxidationsprodukter. Då den fint fördelade fällningen bakade sig tillsammans på filtrum, tvättades den till en början genom dekantering och togs sedan på

filtrum, hvarvid en del af saltet gick i lösningen och gaf filtratet ett mjölkigt utseende.

Fällningen sönderdelas med svårighet af syror, men ytterst lätt af alkalier under afskiljande af zirkoniumhydrat. Torkad får den en mörkare blågrön färg. Vid högre temperatur sönderdelas den lätt under utveckling af cyanväte. Likaså förmärktes lukt af cyanväte från ett prof, som en längre tid legat i tilltäpt glaströr. Saltet torkades öfver svafvelsyra i luftförtunnadt rum och dekomponerades genom upphettning med amoniak.

Analys. 1) zirkonylferrocyanid, framställd genom att till en lösning af sulfatet sätta ferrocyankalium, tvättades med kallt vatten så länge filtratet höll svafvelsyra, och torkades omkring en vecka i luftförtunnadt rum. Då saltet emellertid började sönderdelas under cyanväte-utveckling, analyserades det, innan konstant vikt erhållits. 0,420 gr. digererades med amoniak; den genom filtrering afskilda zirkonjorden vägde 0,167 gr. Filtratet indrefs till torrhet och glödgades svagt. Blandningen af järnoxid och cyankalium behandlades med saltsyra och ur lösningen fäldes järnoxid med amoniak. I filtratet bestämdes kalium såsom klorkalium. 0,071 gr. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KCy}$, 0,066 gr. FeO_3 och 0,007 gr. KCl erhöles.

2) 0,296 gr. salt, som framställdes och behandlades på samma sätt, gaf 0,117 gr. ZrO_2 och 0,054 gr. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KCy}$. Efter lösning i saltsyra och fällning med amoniak erhöles 0,049 gr. Fe_2O_3 och 0,007 gr. KCl .

I procent:	Funnet:		Formeln $(\text{ZrO})_2 \cdot \text{Cy}_6\text{Fe} + 10\text{aq.}$
	1	2	
Zr	29,29	29,12	29,69
Fe	11,00	11,58	9,29.
K	0,87	1,24	—

3) 0,882 gr. salt, som framstälts af oxiklorid och ferrocyankalium, stod tvänne dagar i vacuum, hvarefter föreningen analyserades såsom förut. 0,228 gr. ZrO_2 , 0,0885 gr. Fe_2O_3 och blott spår af kalium erhöles.

I procent:	Funnet:	Formeln $(\text{ZrO})_2 \cdot \text{Cy}_6\text{Fe} + 26\text{aq.}$
Zr	19,04	20,09
Fe	7,03	6,28
K	spår	—

I andra försök, som jag anställt för att utröna, huruvida kaliumhalten är konstant och sålunda väsendtlig för saltet, eller blott tillfällig, har jag funnit

förhållandet mellan kalium och zirkonium ganska vexlande: i trenne analyser resp. 1 : 20, 1 : 29 och 1 : 34.

Saltet är sålunda en enkel zirkonylförening, som näppeligen kan erhållas fri från fällningsmedlet, och som till sammansättningen öfverensstämmer med den af ATTERBERG framställda titansyreföreningen *).

3) Zirkonylplatocyanid?

Med platocyanvätesyra ingår zirkonjorden en föga beständig förening. Då en lösning af zirkoniumsulfat sönderdelades med platocyanbarium, erhöles, sedan bariumsulfatet fränfiltrerats och lösningen koncentrerats i luftförtunnadt rum, en omkring kanterna gulhvit, i botten af kristallisationskärlet mörkt köttfärgad massa. Vid behandling med vatten sönderdelades det amorfa saltet under lemning af zirkonhydrat, och lösningen afsatte vid förnyad afdunstning kristaller af platocyanvätesyra.

Zirkonfluorider:

Zirkoniumfluorid: $\text{ZrFl}_4 + 3\text{aq.}$

Då man löser zirkoniumhydrat i fluorvätesyra, eller då zirkonjord upphettas till svag glödgnung med fluoramonium och den smälta massan efter afsvälning löses i fluorvätehaltigt vatten, bildar sig vid afdunstning glänsande triklina prismor af sammansättningen $\text{ZrFl}_4 + 3\text{aq.}$ Strax under 100° förlora de en molekul vatten (funnet 8,15, ber. 8,20), vid högre temperatur kan konstant vikt ej erhållas förr, än preparatet öfvergått till zirkonjord, ty fluorväte börjar bortgå ($\text{ZrFl}_4 + 2\text{HOH} = \text{ZrO}_2 + 4\text{HFl}$). Vid saltets lösning i rent vatten grumlas vätskan ganska snart och ett amorft basiskt salt utfaller. Vid fällning med amoniak bildas olösliga basiska salter, hvilka man ej medels tvättning fullständigt kan befria från fluorväte **).

Vattenfri zirkoniumfluorid erhöil DEVILLE genom att upphetta en blandning af zirkon och flusspat i klorvätegas ***). Därvid bildades färglösa, i

*) Öfvers. af Kongl. Vetensk. Akad. Förhandl. B. 32. N:o 7,13.

**) MARIIGNAC i Ann. de Ch. et Phys. [3] 60,257.

***) Ann. de Ch. et Phys. [4] 5,109 och [3] 49,84.

vatten och syror olösliga kristaller, förmodligen tillhörande hexagonala systemet. I hvitglödningshätta kan den vattenfria fluoriden förflygtigas.

Dubbelsalter af $ZrFl_4$.

Af stort intresse äro de föreningar, som zirkoniumfluorid bildar med andra fluorider. Genom sin jämförelsevis stora beständighet, den lätthet hvarmed de kristallisera och i synnerhet genom den isomorf, som många af dem visa med motsvarande salter af de närstående elementerna kisel, titan och tenn, har kännedomen om deras sammansättning varit af vigt för bestämningen af zirkoniums atomvigt och atomvärde och sålunda för alla dess föreningars rationella sammansättning. Dubbelsalterna framställas bäst genom att lösa zirkoniumfluoriden i fluorvätesyra och till denna lösning sätta metalloxiden eller karbonatet. För kunskapen om dessa kroppar hafva vi nästan uteslutande att tacka MARIGNAC.

$2KFl + ZrFl_4$. Detta salt bildas, då zirkonpulver smältes med surt fluor-kalium, eller då lösningar af fluorkalium och zirkonfluorid blandas med hvarandra så, att intetdera saltet finnes i allt för stort öfverskott. Det kristalliserar i kortare eller längre rombiska prismor. Saltet löser sig i 4 delar kokande vatten, men är svårslösligt i kallt. Det är först analyseradt af BERZELIUS *), sedan af MARIGNAC.

$3KFl + ZrFl_4$. Ett annat kaliumdubbelsalt, $3KFl + ZrFl_4$, erhålles, då man använder stort öfverskott af fluorkalium; det sönderfaller lätt vid omkristallisering i föregående salt och fluorkalium. Grundformen är oktaedern, som i sällsynta fall är kombinerad med kuben. Äfven detta salt är först framställt af BERZELIUS, som, från resultatet af sin analys därå, slöt till att dess sammansättning var $2KFl + ZrFl_3$ — eller med zirkonium 4-atomig $8KFl + 3ZrFl_4$. Vi hafva redan sett, att BERZELIUS däri fann ett stöd för sin åsigt om ZrO_3 såsom zirkonjordens formel, liksom att MARIGNAC har visat att saltets formel är $3KFl + ZrFl_4$.

$KFl + ZrFl_4 + 1aq$. Vid öfverskott af zirkonfluorid bildas föreningen $KFl + ZrFl_4 + 1aq$. Den kristalliserar i monoklina prismor och är föga beständig.

$2AmFl + ZrFl_4$ och $3AmFl + ZrFl_4$. De tvänne dubbelsalter med fluor-amonium, som MARIGNAC framställt, äro bägge isomorfa med motsvarande kaliumföreningar och framställas såsom dessa.

*) Kongl. Vetensk. Akad. Handl. 1824 s. 305.

$5NaFl + 2ZrFl_4$. Genom dubbel dekomposition af kaliumzirkonfluorid med klornatrium och lösningens afdunstning vid 50° erhöLL MARIGNAC detta salt såsom vårtlika kristallgyttringar. Vid omkristallisering uppkomma monoklina prismor, som med svårighet lösas i vatten. I hvilka förhållanden man än blandar fluornatrium och zirkonfluorid, bildas endast detta dubbelsalt.

Dubbelsalterna med *Ca*-, *Sr*- och *Ba*-fluorid äro olösliga fällningar, som svårigen kunna erhållas rena.

Blysaltet är kristalliniskt och något lättlösligare än dessa. Det sönderdelas af vatten och i synnerhet af fluorväte.

$MgFl_2 + ZrFl_4 + 5aq.$ } Magnesium- och mangan-zirkoniumfluoriderna äro
 $MnFl_2 + ZrFl_4 + 5aq.$ } isomorfa och bilda små monoklina prismor.

$2MnFl_2 + ZrFl_4 + 6aq.$ Dessutom finnes ett mera manganhaltigt dubbelsalt, hvilket bildas då ofvannämnda mangansalt behandlas med fluorväte och öfverskott af mangankarbonat, och som äfven kristalliserar i monoklina prismor.

$2CdFl_2 + ZrFl_4 + 6aq.$ Denna förening är isomorf med motsvarande mangansalt.

$CdFl_2 + 2ZrFl_4$. Vid öfverskott af zirkonfluorid bildas detta salt.

$NiFl_2 + ZrFl_4 + 6aq.$ } Nickel- och zinkföreningarna hafva sammansätt-
 $ZuFl_2 + ZrFl_4 + 6aq.$ } ningen $RFl_2 + ZrFl_4 + 6aq.$ De kristallisera i stora, sexsidiga prismor, tillhörande hexagonala systemet, och äro isomorfa med motsvarande titan- och tennsalt. Vid öfverskott af zirkonfluorid afskilja sig monoklina prismor af sammansättningen $2RFl_2 + ZrFl_4 + 12aq.$ Tenn- och titanföreningarne äro därmed isomorfa.

$2KFl + NiFl_2 + 2ZrFl_4 + 8aq.$ Denna förening kristalliserar i blekgröna monoklina prismor, då kaliumzirkonfluorid och nickelfluorid blandas. De äro svårösliga i vatten och förlora först öfver 100° sitt kristallvatten i sällskap med en del af fluorvätet.

$3CuFl_2 + 2ZrFl_4 + 16aq.$ bildar monoklina prismor af vackert blå färg och uppkommer då kopparkarbonat löses i en fluorvätesur lösning af zirkonfluorid.

$2CuFl_2 + ZrFl_4 + 12aq.$ Sätter man till lösningen af nyssnämnda salt fluorväte och kopparkarbonat, bildas lättlösliga monoklina kristaller af sammansättningen $2CuFl_2 + ZrFl_4 + 12aq.$ Saltet, som är isomorft med motsvarande nickel- och zinkförening, sönderdelas vid lösningens kokning, hvarvid kristaller af det förstnämnda kopparsaltet utkristallisera,

Zirkonkiselfluorider.

Om nyss utfäldt hydrat en längre tid lemnades i beröring med kiselfluorvätesyra, löste det sig så småningom fullständigt. Då vätskan fick afdunsta i luftförtunnadt rum öfver kalihydrat, afsatte sig en tät massa af fina, glänsande kristaller *). Lösningen utvecklade stark lukt af kiselfluorvätesyra, och efter en tid var återstoden fullkomligt amorf. Den vid torkning gummiartade massan stod i, exsiccator öfver kalihydrat och svafvelsyra, tills konstant vikt erhöles. Vid glödgning lemnade den 51,69 % ZrO_2 , hvaraf är troligt att saltet var en zirkonylförening ($\text{ZrO} \cdot \text{Fl}_4 \cdot \text{SiFl}_2$ fordrar 49,01 och $\text{ZrO}(\text{OH}) \cdot \text{Fl}_2 \cdot \text{SiFl}_3$ 49,41 % ZrO_2).

B. Syresalter.

Med syresyror bildar zirkonjorden i allmänhet basiska salter, ej sällan normala zirkonylföreningar. Af neutrala zirkoniumsalter med syresyror finnas endast nitrat, sulfat, seleniat, selenit och (i dubbelsalter) oxalat; de däri ingående syrorna bilda äfven basiska föreningar, af hvilka en del äro lösliga i vatten. Man kan därför till en lösning af ett zirkoniumsalt sätta en ganska stor mängd alkali, innan fällning uppstår, i det att till en början ett lösligt basiskt salt bildas.

Zirkonnitrater:

1) Zirkoniumnitrat: $\text{Zr}(\text{O} \cdot \text{NO}_2)_4 + 5\text{aq}$.

Hydratet löser sig vid uppvärmning ganska lätt i salpetersyra, och får lösningen långsamt afdunsta i luftförtunnadt rum öfver kalihydrat återstår en segflytande massa, hvars yta är beklädd med tunna kristallblad af oregeibunden form. Då den sura, af salpetersyra starkt rykande massan behandlades med litet vatten och lösningen fick afdunsta, bildade sig vid kristallisationskärllets botten en stråligt kristallinisk massa af små blad. I vatten äro dessa ytterst lätt lösliga och lösas äfven i alkohol, ehuru ej i så riklig mängd. Saltet är

*) Enligt BERZELIUS utgöras de af kiselfluorzirkonium.

hygroskopiskt, ryker i luften under afgifvande af salpetersyra och öfvergår efter en tid under förlust af hälften af syran i det hvita, ogenomskinliga zirkonylsaltet.

Analys. 0,480 gr. salt, som prässats mellan linne, löstes i vatten. Lösningen kokades länge med rent barythydrat, hvarefter kolsyregas inleddes i öfverskott. Efter förnyad kokning voro all zirkonjord och baryt fälda — utom den som fans i form af nitrat — den förra såsom hydrat, den senare som karbonat. Fällningen löstes i saltsyra, och zirkonjorden fälades med amoniak. För att befria den fälda zirkonjorden från inblandadt klorbarium löstes fällningen ånyo i saltsyra och utfälades åter. Salpetersyran bestämdes genom att fälla den därvid bundna baryten med svafvelsyra. 0,139 gr. ZrO_2 och 0,5025 gr. $\text{Ba} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{SO}_2$ erhöles.

I procent:	Funnet:	Beräknadt:
ZrO_2	28,96	28,41
N_2O_5	48,50	50,51
H_2O	22,54	21,08.

Redan VAUQUELIN anmärkte att nitrattet, ehuru med svårighet, kan kristallisera. HERMANN omnämner ett kristalliniskt salt, som uppkom vid afdunstning i öppen luft af en nitratlösning, och förmodar dess sammansättning vara $\text{Zr}(\text{O} \cdot \text{NO}_2)_4$. PAYKULL har först analyserat detta salt och afgjort dess sammansättning *).

2) Zirkonylnitrat: $\text{ZrO}(\text{O} \cdot \text{NO}_2)_2 + 2\text{aq}$.

Låter man lösningen af hydrat i salpetersyra afdunsta vid omkring 75° , eller löses föregående salt i vatten och lösningen får afdunsta vid denna temperatur, afsätter sig vid stark koncentration ett hvitt pulver af denna sammansättning. Med lätthet löses det af vatten och alkohol, och lösningen upptager vid digererung med hydrat mer där af. Saltet är ej då hygroskopiskt som nyss-beskrifna. Vid torkning sönderdelas det så småningom under afgifvande af salpetersyra.

Analys. 1) 0,789 gr. salt, som framstälts genom afdunstning af nitrat i vattenlösning vid 75° och torkats öfver svafvelsyra, tills tvänne efter hvarandra

*) Öfvers. af Kongl. Vetensk. Akad. Förh. B. 35. N:o 7, 57.

följande vägningar gäfvö lika vikt, löstes i vatten och kokades med barythydrat; kolsyra inleddes, och lösningen kokades åter. Ur filtratet fälde svafvelsyra 0,653 gr. $\text{Ba} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{SO}_2$.

2) 0,477 gr. på likartadt sätt framställt salt lemnade efter glödgning 0,2235 gr. ZrO_2 .

3) 0,328 gr. salt gaf likaledes 0,151 gr. ZrO_2 .

I procent:	Funnet:			Beräknadt:
	¹	²	³	
ZrO_2	—	46,85	46,75	45,76
N_2O_5	38,32	—	—	40,69.

Förlusten af salpetersyra i analysen 1) beror — liksom vid zirkoniumnitratet — på omöjligheten att, då man använder barythydrat såsom fällningsmedel för zirkonjorden, fullständigt befria tällningen från basiskt salt. Äfven detta salt omnämner HERMANN, som framställde det genom afdunstning vid 100° och fann dess sammansättning vara $\text{ZrO}(\text{O} \cdot \text{NO}_2)_2$.(?)

3) Lösligt basiskt zirkonylnitrat: $\text{ZrO} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$.

Det lösliga basiska salt, som bildas då hydrat i öfverskott tillsättes till en lösning af zirkonnitrat, är $\text{ZrO} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, eller samma salt som uppstår, då zirkonylnitrat löses i vatten och lösningen upprepade gånger indrifves till torrhet vid 100° . Vid afdunstning bildas en genomskinlig, glaslik massa, som vid torkning springer sönder i smärre bitar och af vatten löses till en opaliserande vätska. Saltet synes vara beständigare än de förut beskrifna nitraten.

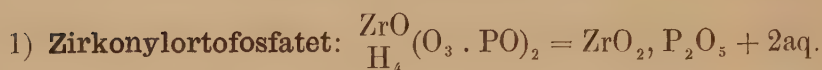
Analys. 1) 0,565 gr. salt, torkadt vid 105° — 110° , lemnade vid glödgning 0,375 gr. ZrO_2 .

2) 0,580 gr. vid samma temperatur torkadt salt behandlades efter lösning i vatten med barythydrat och kolsyra liksom zirkonium- och zirkonylföreningarne. 0,346 gr. $\text{Ba} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{SO}_2$ erhöles.

I procent:	Funnet:		Beräknadt:
	¹	²	
ZrO	66,37	—	65,85
N_2O_5	—	27,67	29,27.

Orsaken till förlusten af salpetersyra är densamma som vid förut beskrifna nitrat. HERMANN, som bestämt zirkonjorden i detta salt och funnit den vara 64,59 %, beräknar däraf sammansättningen till $\text{Zr}_3\text{O}_4(\text{O} \cdot \text{NO}_2)_4$, *) en formel, som tydligen ej motsvarar saltets sammansättning. Här, liksom vid zirkonium- och zirkonylnitratet, har han ej tagit hänsyn till att äfven vatten ingår; för öfrigt stämmer hans analys betydligt bättre med den formel, hvartill jag kommit.

Zirkonfosfater:



Då en lösning af oxiklorid i utspädd saltsyra sättes till en lösning af natriumfosfat, erhålles en hvit, ganska fint fördelad fällning, som är olöslig i vatten, ättiksyra, andra svagare syror samt öfverskott af fosfatet, men något löslig i saltsyra, lättare i svafvelsyra. Torkad drager den sig samman i hvita, porslinsartade klumpar, olösliga i syror.

Analys. 1) 0,412 gr. sålunda framställt och vid 105° torkadt salt smältes med kolsyradt natronkali, smältan behandlades med vatten och kokades. Det olösta frånfiltrerades, lösningen gjordes sur med saltsyra, hvarpå fosforsyran fälades såsom amonium-magnesiumfosfat och bestämdes såsom pyrofosfat. Det af vatten olösta (zirkonjord och möjligen zirkonat) dekomponerades genom behandling med svafvelsyra, hvarefter zirkonjorden fälades med amoniak. 0,168 gr. ZrO_2 och 0,300 gr. pyrofosforsyrad magnesia erhöles.

2) 0,338 gr. likaledes vid 105° torkadt salt förlorade vid glödning 0,044 gr. vatten.

I procent:	Funnet:		Beräknadt:
	1	2	
ZrO_2	40,78	—	40,56
P_2O_5	46,57	—	47,42
H_2O	—	13,02	12,00.

Samma förening sökte jag framställa genom att sätta zirkonylklorid till en lösning af ortofosforsyra. Den därvid erhållna fällningen tvättades så länge

*) HERMANNS formel för detta nitrat är $3\text{ZrO}_3, 3\text{N}_2\text{O}_5$, och för de förut omnämnda $\text{ZrO}_3, 3\text{N}_2\text{O}_5$ och $2\text{ZrO}_3, 3\text{N}_2\text{O}_5$.

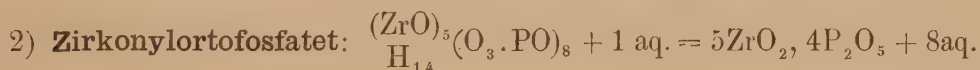
filtratet visade spår af saltsyra. En analys af det vid 110° torkade saltet visade emellertid, att detta ej hade ofvanstående sammansättning utan 11ZrO_2 , $10\text{P}_2\text{O}_5 + 13\text{aq.}$

Analys. 1) 0,7540 gr. salt smältes vid bälster med kolsyradt natronkali i öfverskott. Efter afsvälning behandlades smältan med vatten och upphettades därmed under flere timmar. 0,3365 gr. ZrO_2 erhöles; efter förnyad smältning med kolsyradt natronkali och behandling såsom förut blef zirkonjordens vikt oförändrad.

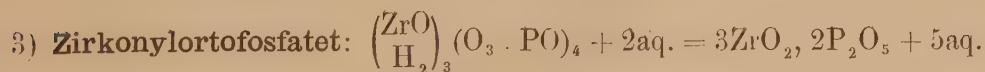
2) 0,2998 gr. salt, som behandlades på lika sätt, gaf 0,1349 gr. ZrO_2 — vigten blef efter omsmältning med kolsyradt alkali oförändrad — ur filtratet från zirkonjorden erhöles en fällning af am.-magnesiumfosfat, som efter glödgnung lemnade 0,2234 gr. $\text{Mg}_2\text{O}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

I procent:	Funnet:		Beräknadt:
	1	2	
ZrO_2	44,63	44,99	44,70
P_2O_5	—	47,35	47,50.

Sannolikt är emellertid, att fällningen har sammansättningen $\text{ZrO}_2, \text{P}_2\text{O}_5 + \text{aq.}$, men att densamma småningom sönderdelas af vatten under afgifvande af fosforsyra; vid fortsatt tvättning med varmt vatten, så länge preparatet förlorar fosforsyra, återstår föreningen $3\text{ZrO}_2, 2\text{P}_2\text{O}_5 + \text{aq.}$



PAYKULL erhöles genom att behandla zirkonylklorid med natriumortofosfat ett salt af denna sammansättning *). Möjligen är dock denna produkt att anse såsom en blandning af föregående och efterföljande salt, alltså $= 2(\text{ZrO}_2, \text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{aq.}) + (3\text{ZrO}_2, 2\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{aq.})$.



Finnes zirkoniumsalt närvarande i öfverskott, bildas ett zirkonylrikare fosfat vid inverkan af fosforsyradt natron. Då jag sålunda satte natriumorto-

*) Öfvers. af Kongl. Vetensk. Akad. Förhandl. B. 30 N:o 6, 29.

fosfat till en lösning af sulfatet, erhöill jag en fällning, som i allt utom sammansättning öfverensstämde med det förut beskrifna fosfatet.

Analys. 1) 0,375 gr. vid 100° torkadt salt, som smältes med kolsyradt natronkali, lemnade vid smältans behandling med kokhett vatten 0,180 gr. ZrO_2 . Efter torkning smältes ånyo med alkali och äfven då erhöills 0,180 gr. ZrO_2 och ingen fosforsyra i filtratet. I det först erhöillna filtratet bestämdes fosforsyran på vanligt sätt. 0,235 gr. pyrofosforsyrad magnesia erhöills.

2) En annan del af samma preparat torkades vid 95° till konstant vikt. 0,971 gr., som afvägdes till analys, lemnade efter glödgning 0,843 gr. zirkonsalt.

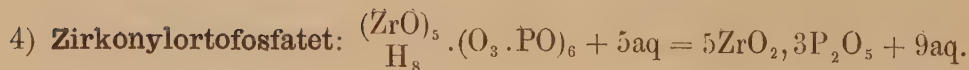
I procent:	Funnet:		Beräknadt:
	1	2	
ZrO_2	48,00	—	49,47
P_2O_5	40,08	—	38,28
H_2O	—	13,18	12,21.

Samma förening bildades, då det ofvannämnda, genom att sätta fosforsyra till zirkonylklorid erhöillna fosfatet tvättades med varmt vatten, så länge fosforsyra bortgick. Tvättningen måste fortsättas under en hel vecka, för att syran ej längre skulle kunna påvisas. Detta salt är sålunda det beständigaste af de hittills beskrifna fosfaten.

Analys. 1) 0,388 gr. vid 105° torkadt salt analyserades såsom förut: 0,1870 gr. ZrO_2 och 0,2412 gr. $\text{Mg}_2 \cdot \text{O}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ erhöillos.

2) 0,2836 gr. salt gaf likades 0,1389 gr. ZrO_2 och 0,178 gr. pyrofosforsyrad magnesia.

I procent:	1	2
ZrO_2	48,20	48,97
P_2O_5	39,76	40,16.



Lösningar af zirkonylklorid och fosforsyradt natron blandades, och den erhöillna fällningen tvättades först med varmt saltsurt vatten samt kokades där- efter en längre tid med rent vatten. Lösningen afhöldes och fosfatet behand-

lades åter med kokhett vatten, som nu ej mer utdrog någon syra. Efter torkning vid 100° hade det sålunda behandlade saltet ofvanstående sammansättning.

Analys. 0,5038 gr. salt, som smältes med kolsyradt alkali, gaf 0,2537 gr. ZrO_2 och 0,282 gr. pyrofosforsyrad magnesia.

I procent:	Funnet:	Beräknadt:
ZrO_2	50,36	50,81
P_2O_5	35,80	35,63.



Då en lösning af zirkonylsulfat indroppas i en lösning af binatriumpyrofosfat, uppstår genast en hvit fällning, som till egenskaper fullkomligt öfverensstämmer med nyss beskrifna ortosalter. Efter torkning dekomponeras den ej ens af varm koncentrerad svafvelsyra.

Analys. 0,3485 gr. salt, som torkats vid 100° , upphettades med kolsyradt natronkali en längre tid till smältning och analyserades såsom sist beskrifna ortofosfater. 0,146 gr. ZrO_2 och 0,273 gr. pyrofosforsyrad magnesia erhöles.

I procent:	Funnet:	Beräknadt:
ZrO_2	41,89	41,82
P_2O_5	50,10	48,88.

Att fosforsyrehalten i analysen är högre, än formeln fordrar, beror utan tvifvel på inblandadt natriumfosfat.

En svårighet vid framställandet af alla dessa fosfat ligger däri, att man vid användande af alkalifosfat såsom fällningsmedel konstant erhåller alkalisalt — om ock i ringa mängd — bland zirkonylfosfatet. Särskildt är detta naturligtvis händelsen då man — såsom jag mången gång gjort för att erhålla så syrerika salter som möjligt — sätter zirkonsaltet till fosfatet. Tyvärr kan icke alkalihalten utan mycket stora svårigheter bestämmas, då dessa fosfater knappast dekomponeras på annat sätt än genom smältning med alkalier.

Zirkonarseniater:

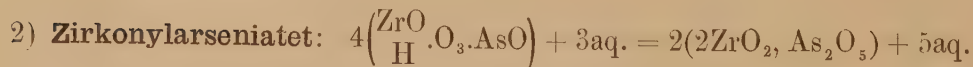


Detta salt erhöill jag genom att sätta en lösning af oxiklorid i saltsyrehaltigt vatten till arseniksyradt natron. Därvid bildades en hvit, voluminös fällning, som nära öfverensstämmer med det under liknande förhållanden uppkomna fosfatet. Vid analys visade det sig bestå af 3ZrO_2 på $2\text{As}_2\text{O}_5$ jämte 5 molekyler vatten. Det svarade till sammansättning fullkomligt mot det ortofosfat, som bildas, när en lösning af zirkoniumsulfat behandlas med natriumfosfat, eller då fosfatet $\text{ZrO}_2, \text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{aq.}$ sönderdelas af varmt vatten.

Analys. 1) 0,419 gr. salt, som torkats till konstant vikt vid 105° , dekomponerades genom smältning med kolsyradt natronkali. Smältan behandlades såsom vid analys af fosfaten. Fällningen af amonium-magnesiumarseniat torkades på vägdt filtrum vid 102° . 0,172 gr. ZrO_2 och 0,341 gr. amonium-magnesiumarseniat erhöillos.

2) 1,340 gr. salt, framställt och torkadt såsom nyssnämnda, dekomponerades fullständigt genom upphettning med en blandning af lika delar konc. svafvelsyra och vatten. Lösningen sattes på vattenbad, utspäddes, och vätesvafva inleddes. Fällningen af arseniksvafva och svafvel behandlades så länge med kokande salpetersyra, att återstoden ej mer angreps däraf, oangripet svafvel affiltrerades, och lösningen behandlades med amoniakalisk talklösning *). 1,080 gr. amonium-magnesiumarseniat erhöills. Ur filtratet från arseniksvafvan fälades 0,529 gr. ZrO_2 .

I procent:	Funnet:		Beräknadt:
	1	2	
ZrO_2	41,05	39,48	39,85
As_2O_5	49,24	48,77	50,31.



PAYKULL erhöill detta salt, då han fälde en lösning af zirkoniumsulfat med binatriumarseniat. Den hvita fällningen, som var olöslig i saltsyra, analyserades efter torkning vid 100° .

*) Hvarken bland svafvet eller i filtratet därifrån fanns ZrO_2 .

Anmärkningsvärdt är, att de bägge framställda arseniaten äro betydligt mera basiska äro de på lika sätt erhållna fosfaten. Vid öfverskott af natriumarseniat bildades ett salt, som är analogt med det hvilket uppkommer, då fosfatet sättes till zirkonsaltet, och det af PAYKULL analyserade arseniatet än mera basiskt än något hittills framställt fosfat. Möjligt är, att äfven vid arseniaten sammansättningen är en annan, om zirkonylklorid användes i stället för zirkoniumsulfat.

Zirkonylklorat.

Till en lösning af zirkoniumsulfat sattes bariumklorat, så länge svatvelsyrad baryt utfälles. Lösningen ställes i luftförtunnadt rum öfver kalihydrat. Efter en tid hade gyttringar af fina, nålformiga kristaller afsatt sig, hvilka lätt löstes i vatten. Moderluten utvecklade sura ångor, och kalihydratet var i hög grad angripet. Det bildade saltet var därför efter all sannolikhet ett zirkonylsalt. Vid en analys af det lätt sammanflytande saltet, som prässats mellan linne, erhöles af 0,474 gr. salt 0,1465 gr. $\text{ZrO}_2 = 30,91\%$. Bestämningen af klorsyran misslyckades. Föreningen var förmodligen $\text{ZrO}(\text{O} \cdot \text{ClO}_2)_2 + 6\text{aq.}$, en formel, som fordrar $31,94\%$ ZrO_2 .

Zirkonyljodat och -perjodat

äro hvita, i vatten olösliga fällningar, som uppkomma, då zirkonylkloriden behandlas med de resp. syrornas vattenlösningar.

[Zirkonjord och arseniksyrlighet.]

Nyss utfäldt zirkoniumhydrat behandlades vid vattenbads värme med en lösning af arseniksyrlighet. Det olösta affiltrerades; i filtratet fanns vid behandling med amoniak ej spår af zirkonjord. Lika litet inverkar en lösning af arseniksyrlighet eller natriumarsenit på zirkonylklorid.

Zirkonsulfater:

1) Zirkoniumsulfat: $\text{Zr}(\text{O}_2 \cdot \text{SO}_2)_2 + 4\text{aq.}$

Upphettas pulvriserad zirkonjord med lika delar vatten och koncentrerad svafvelsyra, tills större delen af vattnet bortgått, och den fria svafvelsyran genom fortsatt upphettning utdrifvits, under iakttagande af att kärlet ej får glöda, återstår en vit saltmassa af vattenfritt zirkoniumsulfat. Det mycket hyroskopiska saltet löser sig med lätthet, ehuru långsamt, i vatten. Tillsättes något svafvelsyra till denna lösning, eller löses hydratet i en tillräcklig mängd utspädd svafvelsyra, och låter man vätskan afdunsta, bildar sig en kristallmassa af hopgyttrade klot- eller linsformiga individer. Är lösningen mera sur, och sker kristallisationen tillräckligt långsamt, bilda sig korta prismor af fullkomligt hexagonal begränsning, här och där synas ock små romboëdror med en polkantvinkel, som ej mycket understiger 90° .

I rent vatten lösa sig kristallerna lätt, i koncentrerad svafvelsyra med stor svårighet. I alkohol, hvori saltet äfven är svårlösligt, sönderdelas det så småningom, och amorft basiskt salt utfaller. Vid upphettning sväller saltet upp och förlorar vid 110° 3 molekuler vatten; den återstående bortgår först vid 250° . Större delen af syran bortgår redan vid svag rödglödning; men efter tvänne timmars upphettning af ett prof vid denna temperatur var ej all svafvelsyra utdrifven. Vid tillsats af amoniumkarbonat bortgår den däremot jämförelsevis lätt.

Analys. 1) 1,027 gr. mellan papper torkadt zirkoniumsulfat löstes i vatten, amoniak tillsattes, och genom långvarig kokning befriades fällningen från basiskt salt. Hydratet affiltrerades och svafvelsyran fäldes med klorbarium. 0,349 gr. ZrO_2 och 1,326 gr. $\text{Ba.O}_2 \cdot \text{SO}_2$ erhöles.

2) 1,2519 gr. salt förlorade vid upphettning till 110° 0,2039 gr. och vid 250° tillsammans 0,275 gr. H_2O . Efter glödning återstod 0,4255 gr. ZrO_2 .

I procent:	Funnet:		Beräknadt:
	1	2	
ZrO	33,98	33,99	34,36
SO ₃	44,42	—	45,27
H ₂ O	—	21,96	20,37.

Det vid 110° förlorade vattnet utgjorde 16,29 % (3 mol. beräknas till 15,27).

Det kristalliserade saltet är först analyseradt af NYLÄNDER, som kom till det resultat, att det håller 5 molekyler vatten. Men ofvanstående analyser, liksom en af PAYKULL utförd, visa att formeln $\text{Zr}(\text{O}_2.\text{SO}_2)_2 + 4\text{aq.}$ är den riktiga. Vi skola finna, att den med svafvelsyran isomorfa selensyrans zirkoniumförening äfven har en vattenhalt af 4 molekyler.

Det vattenfria saltet är i och för atomvigtsbestämning analyseradt af BERZELIUS och af författaren (sid. 20).

2) Zirkonylsulfat: $\text{ZrO}.\text{O}_2.\text{SO}_2 + \text{naq.}$

BERZELIUS framställde detta af honom kallade första basiska salt genom att till en lösning af zirkoniumsulfat sätta hydrat, så länge något däraf upptogs, eller kaustiskt kali, tills fällning började uppstå. Det i en ringa mängd vatten lösliga saltet intorkar till en gummimassa, som slutligen blir hvit och ogenomskinlig. Om lösningen i vatten starkt utspädes, och i synnerhet vid uppvärmning, utfaller ett basiskt zirkonylsalt. Vid upphettning förlorar zirkonylsulfatet vatten under fräsning.

3) Zirkonylsulfater af olika sammansättning.

Ur en lösning af basiskt zirkonsulfat erhöll PAYKULL druffika kristallgyttringar af sammansättningen $3\text{ZrO}_2, 4\text{SO}_3 + 15\text{aq.}$, och ur moderluten efter denna förening ett något mera basiskt salt: $6\text{ZrO}_2, 7\text{SO}_3 + 19\text{aq.}$

Ett basiskt salt af sammansättningen $7\text{ZrO}_2, 6\text{SO}_3 + \text{naq.}$ utfaller, då man till en koncentrerad lösning af zirkoniumsulfat sätter alkohol. Saltet är lösligt i ringa mängd vatten, men sönderdelas genast vid tillsats af mycket vatten i basiskt salt, som utfaller, och i zirkonyl- jämte zirkoniumsulfat, som stanna i lösningen. Saltet är äfven något lösligt i 90-procentig alkohol. ENDEMANN har först framställt och analyserat detta salt*).

4) Basiska zirkonylsulfatet: $\text{ZrO}.\text{O}_2.\text{SO}_2 + \text{ZrO}(\text{OH})_2 + \text{naq.}$

Då ofvannämnda, med alkohol fälda och tvättade salt behandlades med kallt vatten, till dess filtratet ej längre gaf någon fällning med amoniak, återstod ett sulfat som på 2ZrO_2 höll 1SO_3 . Sulfatet $7\text{ZrO}_2, 6\text{SO}_3$ hade sönder-

*) Journ. f. pr. Ch. N. F. 11, 220.

delats i denna förening, som stannade på filtrum, och i zirkoniumsulfat jämte zirkonylsulfat, som gått i lösningen. Vid filtratets upphettning på vattenbad utföll nämligen en hvit, voluminös fällning, som vid vätskans koncentration löste sig; snart afsatte sig kristaller af zirkoniumsulfat, och vid ytterligare afdunstning en gummiartad massa af zirkonylsalt.

Analys. Det med alkohol fälda och med vatten tvättade sulfatet kokades med amoniak. På vanligt sätt erhöles 0,1136 gr. ZrO_2 och 0,1121 gr. $\text{Ba.O}_2.\text{SO}_2$.

I procent:	Funnet:	Beräknadt:
ZrO_2	74,70	75,22
SO_3	25,30	24,78.

WARREN *) har framställt detta salt genom att behandla den fällning, som erhöles, då svafvelsyradt kali i öfverskott sattes till ett zirkonsalt, s. k. $\frac{1}{6}$ svafvelsyrad zirkonjord, med kallt vatten i stor mängd; ur lösningen afsatte sig därvid ett pulver af sammansättningen $\text{ZrO.O}_2.\text{SO}_2 + \text{ZrO(OH)}_2 + 3\text{aq.}$, men ej fullkomligt fritt från kali. Ett dubbelsalt med kaliumsulfat, $3(\text{ZrO.O}_2.\text{SO}_2 + \text{ZrO(OH)}_2) + 4\frac{\text{K}}{\text{H}}.\text{O}_2.\text{SO}_2 + 4\text{aq.}$, erhöles WARREN genom att smälta zirkonjord med 5 gånger dess vikt kaliumbisulfat och upphetta smältan med koncentrerad svafvelsyra, tills större delen af öfverskjutande syra afrukit; kallt vatten löser då en del af återstoden, och ur lösningen afskiljer sig ett kristalliniskt pulver af nämnda sammansättning.

5) Basiska zirkonylsulfatet: $2\text{ZrO.O}_2.\text{SO}_2 + \text{ZrO(OH)}_2 + 3\text{aq.}$

Då en utspädd lösning af zirkonylklorid, försatt med något svafvelsyra, upphettades till kokning, grumlades lösningen, och omedelbart därefter afsatte sig en fint fördelad fällning. Efter tvättning, så länge det genomgångna höll klorväte, och torkning öfver svafvelsyra visade fällningen ofvanstående sammansättning. Det nyss fälda sulfatet löstes i saltsyra och än lättare i svafvelsyra. Efter torkning dekomponerades det ej af andra syror än svafvelsyra.

Analys. 1) 0,5255 gr. öfver svafvelsyra torkadt salt dekomponerades genom smältning med kolsyradt natronkali, smältan behandlades med saltsyra, och det olösta affiltrerades. I lösningen bestämdes zirkonjord och svafvelsyra på vanligt sätt. Hvad som ej lösts af saltsyra torkades och smältes åter med kol-

*) Journ. f. pr. Ch. 75,361.

syradt alkali, vid smältans behandling med vatten fanns ingen svafvelsyra i lösningen. Tillsammans 0,326 gr. ZrO_2 och 0,406 gr. $\text{Ba.O}_2.\text{SO}_2$ erhöles.

2) 0,147 gr. salt förlorade vid stark glödning 0,057 gr.

I procent:	Funnet:		Beräknadt:
	1	2	
ZrO_2	62,04	61,23	61,00
SO_3	26,52	—	26,83.

BERZELIUS erhöill ett sulfat af denna sammansättning genom att fälla en lösning af zirkonylsulfat med alkohol och tvätta med vatten; och PAYKULL framställde samma förening genom att införa en lösning af basiskt zirkonsalt i en stor mängd vatten och koka den därvid bildade fällningen.

6) **Basiska zirkonylsulfatet:** $\text{ZrO.O}_2.\text{SO}_2 + 2\text{ZrO(OH)}_2 + \text{naq.}$

Då lösningar af kaliumsulfat och af ett zirkonsalt blandas, utfalla mer eller mindre basiska zirkonylsulfater. De därvid erhållna fällningarne äro starkt förorenade af kaliumsulfat, hvarifrån de endast genom långvarig tvättning och under samtidig sönderdelning kunna till större delen befrias. Äro lösningarne mättade, eller kokas zirkonsaltets lösning med kaliumsulfat i öfverskott, utfaller största delen af zirkonjorden såsom ett amorft pulver; neutraliseras lösningen med kali, utfaller all zirkonjord. Då fällningen tages på filtrum och tvättas med kallt eller varmt vatten, löses en del af sulfatet, hvilken till stor del åter utfaller vid beröring med den förut genomgångna vätskan. Den sålunda tvättade fällningen är fullständigt — om ock med svårighet — löslig i starkare syror; det genom kokning med kaustik amoniak erhållna hydratet löses ock i syror *).

Genom analys af den med varmt vatten tvättade fällningen, fann BERZELIUS dess sammansättning vara $3\text{ZrO}_2, \text{SO}_3$, sålunda " $\frac{1}{6}$ svafvelsyradt salt"; dessutom innehöll den kali, fast i obetydlig mängd. Vid försök, hvilka jag häröfver anställt, har jag funnit kalihalten ganska vexlande. Vid ett tillfälle erhöill jag i salt, hvarifrån moderluten afsugats och som blott en gång tvättats med kallt vatten, 3,17 % K_2O på 100 % $3\text{ZrO}_2, \text{SO}_3$. Efter långvarig tvättning

*) Den svårighet, hvarmed syror angripa den med varmt vatten tvättade fällningen föranledde BERZELIUS till den åsigten, att oxiden genom behandling med kaliumsulfat öfvergått till (olöslig) ^bzirkonjord (BERZELIUS uppger, att den är olöslig i svafvelsyra, salpetersyra och saltsyra).

med kallt vatten var kalihalten obetydlig. Att äfven svafvelsyra förloras vid långvarig tvättning — något som redan HERMANN antydte — visar följande försök. Zirkonylsulfat, som erhållits genom att koka en lösning af zirkoniumsulfat med kaliumsulfat, tvättades först med en koncentrerad lösning af kaliumsulfat och därefter, då ingen zirkonjord kunde upptäckas i det genomgångna, med varmt vatten; oaktadt tvättningen fortsattes under 3 dagar, visade det sist genomgångna spår af zirkonsulfat. Genom fällningens kokning med amoniak under flere timmar erhöles ren zirkonjord, som affiltrerades; svafvelsyran bestämde på vanligt sätt. 0,1593 gr. zirkonjord och 0,0891 gr. svafvelsyrad baryt erhöles. Förhållandet mellan ZrO_2 och SO_3 var som 3,43 : 1, och preparatet hade sammansättningen $2\text{ZrO} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 + 5\text{ZrO}(\text{OH})_2$.

Då ofvanstående försök visa, huru det af svafvelsyradt kali fälda basiska zirkonylsaltet småningom vid den behandling med vatten, som för dess erhållande i ren form är nödvändig, förlorar såväl kali som svafvelsyra, ligger det antagandet nära tillhands, att den erhållna fällningen är en sönderdelningsprodukt af ett dubbelsalt mellan zirkonyl- och kaliumsulfat. Ett dylikt dubbelsalt är i själfva verket framställt af PAYKULL genom att blanda utspädda lösningar af kristalliseradt zirkoniumsulfat och kaliumsulfat. Ur vätskan, som till en början förblef klar, afsatte sig efter några dagar mikroskopiska kristaller af sammansättningen $2\text{ZrO} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{SO}_2 + \text{K}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{SO}_2 + 14\text{aq}$. Zirkoniums stora benägenhet att bilda ej blott normala utan ock basiska zirkonylsalter samt kaliums ej mindre starkt framträdande tendens att bilda bisulfat förorsaka, att vid användande af koncentrerade lösningar och särskildt vid upphettning något dubbelsalt ej kan erhållas, utan ett basiskt zirkonylsalt utfaller och kaliumbisulfat stannar i lösningen. Och besinnar man vidare, att zirkonjorden, den må vara utfäld såsom hydrat eller basiskt salt, har stor benägenhet att upptaga salter ur moderluten, från hvilka den ej genom tvättning kan befrias, är det konstanta uppträdandet af kali lätt förklarligt. Denna förklaring för uppkomst och sammansättning af den $\frac{1}{6}$ svafvelsyrade zirkonjorden, som till sina grunddrag redan gafs af BERZELIUS — ehuru han synes ha ansett det fälda basiska sulfatet såsom ett slags dubbelsalt och ej blott som en sönderdelningsprodukt af ett sådant — stödes däraf att torium under samma omständigheter förhåller sig på analogt sätt, i så måtto som äfven den bildar ett svårslösligt dubbelsalt med kalium. Den senare föreningen är emellertid en beständig *torium*-förening, under det zirkonjordens, i analogi med dess öfriga salter, är en *zirkonyl*-förening, som lätt öfvergår till ett mera basiskt salt.

Zirkonseleniater:

1) Zirkoniumseleniat: $\text{Zr}(\text{O}_2 \cdot \text{SeO}_2)_2 + 4\text{aq.}$

Selensyra löser zirkonhydrat ganska lätt. Vid lösningens frivilliga afdunstning afsätter sig en skorpa af små genomskinliga kristaller. De bilda 6- och 4-sidiga taflor, tillhörande hexagonala systemet. I kallt vatten äro kristallerna ganska lätt lösliga, i alkohol liksom i den koncentrerade syran är saltet svårlösligt.

Det kristalliserade saltet håller 4 molekuler vatten, hvaraf 3 bortgå vid 100° och den fjärde först vid 120 — 130° . Det vattenfria saltet är obetydligt hygroskopiskt.

Analys. 1) 0,727 gr. kristalliseradt seleniat, som tvättats med alkohol och prässats mellan papper, löstes i vatten och behandlades med amoniak. Efter flere timmars kokning under upprepad tillsats af amoniak filtrerades zirkonhydratet. Ur filtratet reduceradas selensyran med saltsyra (till selensyrlighet) och med svafvelsyrlighet till selen. 0,207 gr. ZrO_2 och 0,2495 gr. Se erhöles.

2) 0,654 gr. med alkohol tvättadt och mellan papper torkadt salt förlorade vid 125° 0,105 gr. H_2O , upphettades sedan under 5 timmar öfver 200° utan märkbar förlust. Vid glödning återstod 0,1765 gr. ZrO_2 .

3) 0,425 gr. salt af samma beredning som i föregående analys förlorade vid upphettning till 100° 0,050 gr. $\text{H}_2\text{O} = 11,76\%$ (3 molekuler beräknas till 12,09 procent), vid 130° hade tillsammans 0,0682 gr. H_2O bortgått. Efter glödning återstod 0,1151 gr. ZrO_2 .

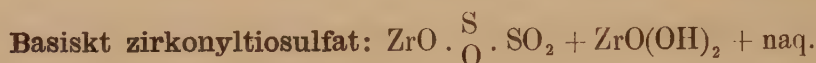
4) 0,8976 gr. salt förlorade vid 130° 0,1445 gr., efter glödning återstod 0,2484 gr. ZrO_2 .

I procent:	Funnet:				Beräknadt:
	1	2	3	4	
ZrO_2	28,47	26,99	27,08	27,67	27,21
SeO_3	55,31	—	—	—	56,66
H_2O	—	16,06	16,05	16,10	16,13.

Det vattenfria seleniatet är af mig analyseradt i och för atomvigtsbestämning (se sid. 21).

2) **Basiskt zirkonylseleniat.**

Då kristaller af zirkoniumseleniat lösas i ringa mängd varmt vatten, håller lösningen sig klar; utspädes densamma starkt med kokhett vatten, blir vätskan mjölkig och basiskt salt utfaller; vid upphettning till kokning faller än mera. Den erhållna fällningen tvättades något med varmt vatten och torkades vid 125°. 0,1687 gr. salt lemnade efter glödning 0,1070 gr. = 63,25 procent ZrO_2 . Någon antaglig formel låter sig ej beräkna häraf.

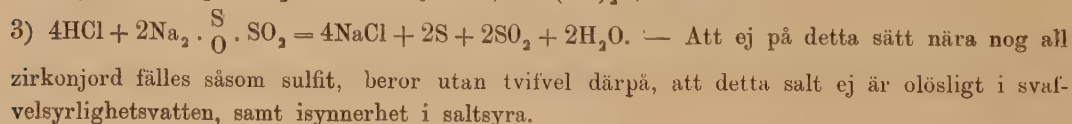
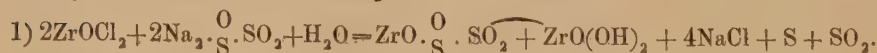


Då kristaller af natriumtiosulfat sätts till en en kall lösning af zirkonylklorid, utvecklas svafvelsyrlighet, och ett gulhvitt, med svafvel tydligen blandadt pulver utfaller. Är lösningen mera sur — såsom då kristalliseradt sulfat användes — blir gasutvecklingen rikligare; tillsättes, innan fällning sker, kali- eller natronhydrat till zirkonlösningen, så att densamma blir så basisk som möjligt, bortgår svafvelsyrlighet i ringa mängd, och svafvel fälles fortfarande.

Efter torkning öfver svafvelsyra pulvriserades de sålunda erhållna preparaten så fint som möjligt och behandlades med kolsvafva, så länge svafvel upptogs. Det numera fullkomligt hvita pulvret löstes endast med svårighet i starka syror under riklig utveckling af svafvelsyrlighet och under afskiljande af svafvel. Dessa reaktioner göra det troligt, att fällningen utgöres af basiskt zirkonyltiosulfat och -sulfit (jämte svafvel), ett antagande, som bestyrkes af analyser å preparater, som jag erhållit under olika förhållanden.

Vid användande af zirkonylklorid föreställer jag mig, att reaktionen förlöper ungefär på följande sätt: $4\text{ZrOCl}_2 + 4\text{Na}_2 \cdot \overset{\text{S}}{\underset{\text{O}}{\text{O}}} \cdot \text{SO}_2 + 2\text{aq} = \text{ZrO} \cdot \overset{\text{S}}{\underset{\text{O}}{\text{O}}} \cdot \widehat{\text{SO}_2} + \text{ZrO}(\text{OH})_2 + \text{ZrO} \cdot \text{O}_2 \cdot \widehat{\text{SO}} + \text{ZrO}(\text{OH})_2 + 2\text{SO}_2 + 3\text{S} + 8\text{NaCl} *$. — Genom bestämning af zirkon-

*) Eller rättare med särskiljande af 3 stadier:



jorden samt det mekaniskt inblandade och i det zirkonylsalterna ingående svaflet skulle ett kriterium på denna reaktionsformel finnas; tyvärr går en ej obetydlig del af det fint fördelade svaflet genom filtrum, hvadan jag i efterföljande analyser erhållit för litet mekaniskt inblandadt svafvel.

Analys A. Genom att behandla zirkonylklorid med natriumtiosulfat i öfverskott erhöles en blandning af svafvel och zirkonylsalt. 0,6045 gr. sådant salt, torkadt öfver svafvelsyra, löstes i bromvatten, hvartill efter hand sattes saltsyra. Ur lösningen fälades 0,3553 gr. = 58,81 procent ZrO_2 med amoniak, och ur filtratet därifrån 0,829 gr. $\text{Ba}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{SO}_2 = 18,84$ procent svafvel.

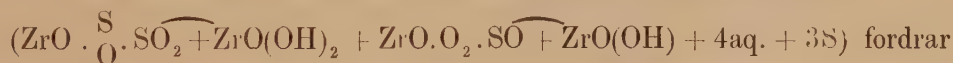
B. 1) 0,9655 gr. salt af samma beredning, men som efter torkning behandlats med kolsvafva, lemnade på lika sätt 0,6135 gr. = 63,54 procent ZrO_2 och 0,8586 gr. $\text{Ba} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{SO}_2$ eller 12,21 procent S.

2) 1,042 gr. liksom föregående behandlad salt gaf 0,6562 gr. = 63,03 ZrO_2 och 0,9377 gr. $\text{Ba} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{SO}_2 = 12,36$ procent S.

Under förutsättning att allt det fria svaflet utdragits af kolsvafvan innehöll sålunda det af tiosulfat i köld fälda, öfver svafvelsyra torkade preparatet:

ZrO_2	58,84
S (fritt)	7,40
S (i zirkonylsalt)	11,41,

under det ofvanstående reaktionsformel jämte fyra molekyler vatten



ZrO_2	57,15
S (fritt)	11,31
S (i sulfid och tiosulfat)	11,31.

Då det förefaller något egendomligt, att zirkonyl i denna förening skulle binda svafvel — som bekant kan svafvelzirkonium ej framställas på våta vägen — vill jag påpeka, att den möjligheten ej är utesluten, att ena delen af fällningen är

ett dubbelsalt med natron: $\text{ZrO} \cdot \frac{\text{OH}}{\text{O}} \cdot \text{SO}_2 + \text{ZrO}(\text{OH})_2$. Fällningen håller nämligen

natron, liksom alla på likaradt sätt framställda zirkonsalt; men då den i enlighet med denna formel beräknade natronmängden endast uppgår till ett par procent, kan riktigheten här af ej genom analys afgöras.

Sker uttällningen af zirkonsaltet under kokning, sönderdelas det bildade tiosulfatet, och fällningen består af svafvelsyrligt salt och svafvel. Då saltet

efter torkning och behandling med kolsvafva sönderdelades af syror, afskildes en knapt märkbar mängd svafvel. Att föreningen, sedan den befriats från inblandadt svafvel, består af sulfit visas äfven af följande *analys*. 0,2374 gr. salt lemnade, då det analyserades såsom föregående preparater, 0,1686 gr. ZrO_2 och 0,1815 gr. $\text{Ba.O}_2 \cdot \text{SO}_2$.

I procent:	Funnet:	Formeln: $\text{ZrO.O}_2.\text{SO} + \text{ZrO(OH)}_2 + \text{aq.}$
ZrO_2	71,02	70,84
S	10,50	9,34.

Zirkonkromat.

Då till en lösning af oxiklorid sättes kromsyra i öfverskott, utfaller ett gulhvitt, amorft pulver, som ej löses i kromsyra, men vid tillsats af saltsyra så småningom sönderdelas. Då fällningen tages på filtrum och länge tvättas, blir dess färg slutligen hvit. Ett prof däraf befans vid lösning i saltsyra och reduktion med vätesvafva ej innehålla kromoxidsalt i märkbar mängd. Den bildade fällningen är sålunda ett mer eller mindre basiskt kromat, som af vatten sönderdelas under frigörande af kromsyra.

Basiskt zirkonylsulfid: $\text{ZrO.O}_2.\text{SO} + \text{ZrO(OH)}_2 + \text{naq.}$

Då en lösning af oxiklorid, försattes med kalium- eller natriumsulfid, erhålles en hvit, slemmig fällning af basiskt sulfid. Nyss utfäld löser den sig i stort öfverskott af svafvelsyrlighetsvatten och lättare af starka syror. Vid upphettning af en lösning i svafvelsyrlighetsvatten utfaller zirkonjorden så småningom. Tillsättes amoniumsulfid till en lösning af ett zirkonsalt, erhålles till en början en fällning, som emellertid vid tillsats af en tillräcklig mängd sulfid fullständigt löser sig; genom kokning faller zirkonjorden ånyo. I en sådan lösning af amoniumsulfid utfälles zirkonjorden ej af kaustika alkalier *). Af svafvelsyrlighetsvatten angripes hydratet endast med svårighet. BERTHIER har därpå grundat den förut omnämnda metoden att skilja järnoxid från zirkonjorden (sid. 14).

Det med svafvelsyrliga alkalier fälda saltet bildar vid torkning spröda porslinsartade klumpar, som knappast lösas i andra syror än koncentrerad svafvel-

*) HERMANN i Journ. f. pr. Ch. 31,75.

syra. Då det genom smältning med soda och salpeter visade sig vara ganska svårt att undvika förlust, och då fällningens vattenhalt är af ringa betydelse, analyserades saltet direkt efter tvättning, och endast förhållandet mellan zirkonjorden och syran bestämdes.

Analys. 1) Zirkonylklorid fälades med natriumsulfit och fällningen tvättades med kallt vatten, först genom dekantering och sedan på filtrum. Den behandlades med bromvatten i öfverskott och med saltsyra. Genom fällning med klorbarium ur starkt saltsur lösning erhöles 0,453 gr. $\text{Ba.O}_2.\text{SO}_2$, och ur filtratet erhöles med amoniak 0,4775 gr. ZrO_2 .

2) Kristalliserad oxiklorid löstes i vatten och fälades med svafvelsyrlighetsvatten; fällningen filtrerades raskt och behandlades såsom föregående med brom och saltsyra. Efter oxidation och lösning kokades under flere timmar med amoniak. Zirkonjorden affiltrerades och i filtratet bestämdes svafvelsyran såsom förut. 0,131 gr. ZrO_2 och 0,119 gr. Ba.O.SO_2 erhöles.

I procent:	Funnet:		Beräknadt:
	1	2	
ZrO_2	79,34	80,03	79,15
SO_2	20,66	19,97	20,85

Den förening, som erhöles genom oxikloridens fällning med natriumsulfit under kokning, hade äfven denna sammansättning. Då fällningen däremot kokades under en längre tid, återstod ett mera basiskt salt med 1 molekul SO_2 på 3,5 molekuler ZrO_2 sålunda: $2\text{ZrO.O}_2.\text{SO} + 5\text{ZrO(OH)}_2$.

Zirkonseleniter:

1) Zirkoniumselenit: $\text{Zr(O}_2.\text{SeO)}_2$.

Zirkoniumselenit erhöles af NILSSON *) genom digerering af basisk selensyrilg zirkonjord med selensyrilighetsanhydrid vid 60°. Det bildade snedt afskurna, 4- och 6-sidiga prismor, som ej löstes af vatten och endast med svårighet af saltsyra.

*) "Research. on the salts of selenious acid." i Vetensk. Soc. Förhand. Ups. 1875 s. 114.

2) **Zirkonylselenit:** $\text{ZrO} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{SeO} + 2\text{aq.}$

Lösningar af zirkonsalter fällas af selensyrlighet. Den hvita, amorfa fällningen är knappast löslig i vatten, men lättare i öfverskott af fällningsmedlet. Nyss utfäldt löser sig selenitet lätt i starkare syror, torkadt kan det endast bringas i lösning genom behandling med varm koncentrerad svafvelsyra. Fällningen torkar småningom tillsamman till hvita, ogenomskinliga klumpar.

Analys. 1) Zirkonylselenit torkades öfver svafvelsyra omkring en vecka, då preparatet delvis började få en rödgul färg af afskild selen. 1,327 gr. salt löstes i svafvelsyra, efter lösningens utspädning med vatten reducerades selensyrligheten genom upphettning med svafvelsyrlighetsvatten under 12 timmar på vattenbad. Den utfälda selenen, 0,343 gr., togs på vägdt filtrum, och filtratet behandlades åter med svafvelsyrlighet, hvarvid dock ingen selen fäldes. Genom tillsats af amoniak och kokning därmed utfäldes 0,620 gr. ZrO_2 . Vid dennas glödgning förmärktes stark lukt af selensyrlighet.

2) 0,8425 gr. selenit, torkadt såsom föregående, löstes i svafvelsyra, lösningen utspäddes och neutraliserades något med amoniak. Genom försigtig reduktion med natriumbisulfit erhöles 0,225 gr. Se, som vid glödgning visade spår af zirkonjord. Filtratet lemnade efter långvarig kokning med amoniak 0,404 gr. ZrO_2 , som höll spår af selensyrlighet. Filtratet från fällningen med amoniak gaf efter behandling med saltsyra och kokning med svafvelsyrlighetsvatten 0,010 gr. Se.

3) 0,106 gr. selenit lemnade efter glödgning 0,048 gr. ZrO_2 .

I procent:	Funnet:			Beräknadt:
	1	2	3	
ZrO_2	46,72	47,95	45,26	45,34
SeO_2	(36,47)	39,27	—	41,22
H_2O	—	—	—	12,44.

Svårigheten å ena sidan att erhålla selenen fri från basiska zirkonsalter och å den andra att få all selen utfäld ur den svafvelsura lösningen förklarar den jämförelsevis ringa mängd af selensyrlighet som analyserna, i synnerhet den första, gäfvo. Vid analysen 1) var, oaktadt långvarig behandling med svafvelsyrlighet, ej all selen utfäld, och i 2) kunde en del af den selensyrlighet, som ej reducerats af svafvelsyrligheten, t. o. m. bestämmas i den amoniakaliska lösningen. Här, liksom i allmänhet vid de analyser där jag nödgats genom långvarig kokning

med amoniak befria hydratat från basiskt salt, har den amoniakaliska vätskan genom sin förmåga att angripa de använda glaskärnen orsakat, att den funna mängden zirkonjord blifvit högre än formeln fordrar. Analyserna äro dock tillräckligt öfverensstämmande för att afgöra saltets sammansättning.

Ett annat basiskt salt $3\text{ZrO} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{SeO} + \text{ZrO}(\text{OH})_2 + 2\text{aq.}$ bildas enligt NILSSON, då man sätter natriumselenit till zirkonylklorid. Användandet af alkalisalt i stället för den fria syran är orsaken till bildandet af basiskt zirkonylsalt i stället för normalt.

Basiskt zirkonylkarbonat: $\text{ZrO} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{CO} + 2\text{ZrO}(\text{OH})_2 + 6\text{aq.}$

Nyss utfäldt hydratat löser sig i amoniumbikarbonat. Andra kolsyrade alkalier äro däremot utan inverkan. Sättes alkalikarbonat till en lösning af ett zirkonsalt, bildar sig för hvarje tillsatt droppe en hvit, i överskott af karbonatet löslig fällning. Bäst erhåller man en lösning af zirkonjord i kolsyrade alkalier, om man, efter BERZELII föreskrift, under beständig omrörning sätter zirkonsaltet i små portioner till karbonatet. Tillsätter man på en gång mer af zirkonsaltet än som genast kan lösas, samlar sig fällningen i stora flockar och blir då ganska svårlöslig. Bikarbonater lösa betydligt lättare än s. k. neutrala kolsyrade alkalier. Ur en mättad lösning fälles genom kokning större delen af zirkonjorden under förlust af kolsyra. Den del af zirkonjorden, som finnes kvar i lösningen, fälles först vid tillsats af salmiak och fortsatt kokning, då det bildade amoniumkarbonatet afdunstar och hydratat utfaller *).

Det af kolsyrade alkalier utfälda saltet är enligt HERMANN $\frac{1}{6}$ basiskt salt, hvilket lättare än andra olösliga zirkonsalt vid behandling med kokhett vatten förlorar sin syra. Likaså bortgår kolsyran vid torkning i värme. Ofvanstående formel (med 6 molekuler vatten) tillkommer vid $17,5^\circ$ torkadt karbonat **). Härmed öfverensstämmer, utom till vattenhalt, den analys, som KLAPROTH å detta salt utfört.

Zirkoniumhydratat upptager kolsyra, om det, nyss utfäldt, uppslammas i kallt vatten, hvori kolsyra under en längre tid inledes. Det härvid bildade karbonatet synes till sammansättning öfverensstämma med nyss beskrifna basiska zirkonylsalt. Då det i $\frac{1}{2}$ månad torkats öfver svafvelsyra och klorkalcium vid omkring 8° , höll det 8 molekuler vatten.

*) Kongl. Vetensk. Akad. Handl. 1824 s. 315.

**) Journ. f. pr. Ch. 31,75.

Analys. Vid glödning lemnade 0,9028 gr. salt 0,6028 gr. ZrO_2 och 0,239 gr. H_2O .

I procent:	Funnet:	Beräknadt:
ZrO_2	66,77	65,98
H_2O	26,47	26,06
CO_2 (förlust)	6,76	7,96.

Att hydratet, vid förvaring i öppen luft, därur upptager kolsyra, har PAYKULL påvisat.

Dessvärre kan ej på grundvalen af karbonatets löslighet i kolsyrade alkalier byggas någon tillförlitlig metod för skiljandet af zirkonjord från närstående oxider. Ty dels löses ej zirkonjorden vid deras närvaro fullständigt, dels går en del af oxiderna lätt i lösningen. HERMANN *) har emellertid på denna väg sökt bestämma zirkonjord jämte titansyra (ur hvars oxalat amoniumkarbonat befunnits falla 93 % af titanmängden). Då han behandlade de blandade kloridlösningarne med oxalsyrad amoniumoxid och sedan göt de därvid bildade oxalaten i en koncentrerad lösning af amoniumkarbonat, utfälldes större delen af titansyran — förorenad af 3 procent zirkonjord — under det att en ej obetydlig del af titansyran fans jämte zirkonjorden i lösningen. Vid det af HERMANN anställda försöket var förhållandet mellan titansyra och zirkonjord sådant, att han ansåg denna lösning bestå af $\frac{1}{6}$ titansyrad zirkonjord, en förening, hvars existens väl kan anses vara mycket tveifvelaktig. Mer än troligt är, att man vid ett annat förhållande mellan zirkonjorden och titansyran, än det af HERMANN i detta försök använda, erhållit ett annat "basiskt titansyradt zirkonjordsalt."

Zirkoniumsilikat = zirkon: $\text{Zr.O}_4.\text{Si}$.

Redan förut har jag varit i tillfälle att omnämna hvilken vigtig rol mineralet zirkon spelar bland de i naturen förekommande zirkonföreningarne. Det uppträder ofta i tydliga kristaller, tillhörande det kvadratiske systemet, med en pyramid af $123^\circ 19'$ polkantvinkel såsom grundform. De zirkonkristaller från Fredriksvärn, hvilka jag använt för framställandet af zirkonpreparater, voro en i allmänhet väl utbildad kombination af grundformen med första eller andra prismat. Till färgen voro de kanelbruna, ogenomskinliga, men genomlysande, och visade stark glans på kristallytorna. Vid glödning antogo de

*) Journ. f. pr. Ch. 97,337.

en mjölkigt vit eller ock rödaktig färg. — De enda syror, som angripa mineralet, äro varm, koncentrerad svafvelsyra och fluorvätesyra; dekompositionen sker med svårighet, hvarvid företrädesvis järnet synes angripas.

För att bestämma järnhalten analyserade jag en del af det zirkonpulver, som användes till framställning af zirkonjord. 1,619 gr. mineral dekomponerades genom smältning med surt fluorkalium. Smältan löstes i fluorvätehaltigt vatten; olöst kiselfluorkalium affiltrerades samt tvättades med varmt vatten, tills tvättvattnet efter koncentrerung ej visade spår af järn. Filtratet indrefs till torrhet, fluordubbelsalterna sönderdelades med svafvelsyra, och öfverflödiga syra fick afryka. Efter lösning och sedan vätskan gjorts mindre sur genom tillsats af natriumkarbonat, inlades kristaller af natriumtiosulfat, hvar efter lösningen upphettades till kokning. Då det emellertid ej lyckades att på detta sätt få all zirkonjord utfäld, afskildes allt järn från ZrO_2 genom att behandla lösningen i saltsyra med amoniak, vinsyra och svafvelamonium. Tillsammans 1,0765 gr. ZrO_2 och 0,0115 gr. Fe_2O_3 erhöles.

I procent:	Funnet:	Beräknadt:
ZrO_2	66,49	66,85
Fe_2O_3	0,71	—
SiO_2	—	33,15.

Likartade resultat visa de analyser, som äro utförda af KLAPROTH, VAUQUELIN, BERZELIUS och GIBBS. KÖNIG har i zirkon från Colorado erhållit ända till 9,2 procent järnoxid.

DEVILLE *) har framställt konstgjorda zirkoner genom att leda fluorkisel öfver glödande zirkonjord. I större mängd erhöil han mineralet, då han ledde kiselfluorgas genom ett glaströr, där zirkonjord och kiselsyra hvarftals blifvit inlagda, och upphettade till rödglödning. En ringa mängd fluorkisel var tillräcklig för att inleda reaktionen.



Upphettas zirkonhydrat i ättiksyra, löses det ganska lätt till en efter koncentrerung klibbig vätska. Oaktadt upprepad afdunstning både vid vattenbads värme och under luftpumpen vid vanlig temperatur, har jag ej annat än

*) Ann. de Ch. et Ph. 120, 178.

tillfälligtvis en gång sett kristalliniska bildningar af acetat. Såväl en starkt ättiksur som en mera neutral lösning förhöll sig på sätt som följer. Efter afdunstning återstod en ljusgul, genomskinlig, af ättiksyra starkt luktande massa, som småningom söndersprang i mindre glaslika bitar. Saltet, som användes till analys, var framställt ur en lösning, som fått afdunsta vid vanlig temperatur, och torkadt till konstant vikt vid 90° .

Analys. 1) 0,578 gr. salt gaf vid förbränning med kopparoxid 0,174 gr. H_2O och 0,255 gr. CO_2 .

2) 0,472 gr. på samma sätt erhållet salt gaf 0,290 ZrO_2 .

I procent:	Funnet:		Beräknadt:
	1	2	
ZrO_2	—	61,44	60,91
C	12,03	—	12,02
H	3,34	—	3,01.

Vattenhalten börjar först öfver 100° att bortgå. Vid torkning af acetatet, öfver svafvelsyra och kalihydrat, erhöll jag ej konstant vikt. En analys å ett preparat, som under ett par veckor stått i exsiccator, visade sammansättningen $4ZrO \cdot \underset{OH}{O \cdot CO \cdot CH_3} + ZrO(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 + aq$. Häraf framgår att den af ättiksyra starkt rykande massan innehåller en på syra rikare förening, än ofvanstående formel anger. Vid torkning öfver svafvelsyra bortgår vatten och småningom ättiksyra; vid högre temperatur däremot först syra och sedan vatten.

Då acetatet i hög grad liknar den analoga kloriden och nitraten, ligger det antagandet nära till hands, att man under gynsamma omständigheter skulle kunna erhålla den normala zirkonylföreningen och kanske t. o. m. zirkoniumsaltet. De kristaller, som vid ett tillfälle afsatte sig, men vid fortsatt afdunstning förändrades till en amorf massa, bestodo förmodligen af zirkonylacetat.

Zirkonylformiat.

Af myrsyra löses hydratet först vid uppvärmning och bäst vid 70 à 80° . Formiatet är liksom acetatet en zirkonylförening, hvilken det ej lyckats mig att erhålla kristalliserad.

Zirkonoxalater:

1) Zirkonyloxalat: $\text{ZrO} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 + 2\text{aq.}$

Sätter man oxalsyra i små portioner till en lösning af zirkonylklorid, bildar sig för hvarje tillsats en fällning, som emellertid försvinner vid vätskans omrörning. Använder man en något större portion oxalsyra — med undvikande af öfverskott — erhåller man en fällning, som vid omrörning ej löser sig; efter en tid utfaller än mera oxalat. Hela zirkonjordshalten faller emellertid icke, utan en del oxalat löser sig i den samtidigt bildade fria saltsyran. Tillsättes än mera oxalsyra, löser sig fällningen fullständigt, och om genast en tillräcklig mängd oxalsyra användes, blir lösningen fortfarande klar. På enahanda sätt förhåller sig lösningen af oxiklorid till amoniumoxalat. Det till en början i ringa mängd fälda oxalatet löses lätt af mera amoniumsalt under bildning af dubbelsalt. Zirkoniumsulfat förhåller sig i hufvudsak på samma sätt som oxiklorid. Den vid tillsats af oxalsyra först efter någon tid bildade fällningen löser sig ytterst lätt i en större mängd syra.

Nyss utfäldt hydrat löses med svårighet af oxalsyra under bildning af zirkonyloxalat. Endast om oxalsyra fans i öfverskott, blir lösningen efter någon tid fullständig. Denna reaktion har gifvit DUBOIS och SILVEIRA anledning att föreslå oxalsyrelösning såsom ett lämpligt reagens att skilja zirkonjord från järnoxid *). De blandade, nyss utfälda oxiderna behandlades med oxalsyra, som vid upphettning bragte järnoxiden fullständigt i lösning, under det zirkonoxalatet skall bli olöst. Härifrån härleder sig den för några årtionden sedan gängse åsigten om zirkonyloxalatets olöslighet i oxalsyra **).

Zirkonyloxalat är en hvit, slemmig fällning, som på filtrum lätt bakar sig samman och bäst till en början tvättas genom dekantering. Af kallt vatten löses det ej alls; tvättas däremot fällningen med varmt vatten, går den till största delen genom filtrum såsom en opaliserande lösning, hvilken vid afsvälning afskiljer oxalat. I syror löser sig oxalatet med största lätthet. Vid tork-

*) Ann. de Ch. et Phys. 21,44.

**) A. SJÖGREN, som vid en analys af katapleit undersökte den därvid erhållna zirkonjorden och funn att den löstes af oxalsyra och att dess salter ej fäldes vid öfverskott af syran eller dess amoniumsalt, framkastade i anledning därpå en förmodan om närvaron af en ny, zirkonjorden liknande jordart (Journ. f. pr. Ch. 55,299).

ning bildar det en klar, genomlysande, gummiartad massa, som snart springer sönder i hårda stycken.

Analys. 1) 0,502 gr. oxalat, torkadt vid 105° , lemnade vid glödgning 0,267 gr. ZrO_2 .

2) 0,352 gr. på samma sätt behandlat salt lemnade 0,184 gr. ZrO_2 .

3) 0,4785 oxalat förbrändes med kopparoxid, hvarvid 0,0725 gr. H_2O och 0,1815 gr. CO_2 erhöles.

4) 0,719 gr. salt gaf likaledes 0,100 gr. H_2O och 0,250 gr. CO_2 .

I procent:	Funnet:				Beräknadt:
	1	2	3	4	
ZrO_2	53,19	52,27	—	—	52,95
C	—	—	10,35	9,71	10,45
H	—	—	1,68	1,55	1,74.

BERLIN, som utredt zirkonjordens förhållande till oxalsyra *), har genom flere analyser bestämt zirkonjordshalten i zirkonyloxalat, framställt af zirkoner från Expailly och af katapleit. Salterna voro framställda genom oxikloridernas fraktionerade fällning med oxalsyra. Mängden af zirkonjord vexlade mellan 51,90 och 53,19 %. Han anför $2\text{ZrO} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 + \text{Zr}(\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2)_2 + 2\text{aq.}$ **) såsom saltets formel, men uppgifver ej någon bestämning af vatten- och oxalsyrehalt.

2) Zirkonoxalatet: $2\text{ZrO} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 + \text{Zr}(\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2)_2 + 5\text{aq.}$

Zirkoniumoxalat har jag ej lyckats framställa. Det salt, som bildades då zirkonyloxalat löstes i minsta mängd koncentrerad oxalsyrelösning, var ett basiskt salt af sammansättningen $2\text{ZrO} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 + \text{Zr}(\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2)_2 + 5\text{aq.}$ Den därvid bildade lösningen öfvergick vid afdunstning till en vattenklar, seg, ganska hygroskopisk massa.

Analys. 0,8085 gr. gaf vid förbränning i syrgas-ström 0,3897 gr. ZrO_2 , 0,3848 gr. CO_2 och 0,1156 gr. H_2O .

I procent:	Funnet:	Beräknadt:
ZrO_2	48,20	49,14
C	12,98	12,94
H	1,59	1,35.

Saltet var torkadt vid 90° .

*) Journ. f. pr. Ch. 58,145.

**) Egentligen: $3\text{ZrO} \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

3) **Dubbelsalter med zirkoniumoxalat.**

Trenne dubbelsalt af zirkoniumoxalat med alkalimetallernas oxalsyrade salter äro af PAYKULL framställda. De hafva sammansättningen $\text{Zr}(\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2)_2 + 2\text{R}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 + \text{naq.}$ ($\text{R} = \text{K}, \text{Na}$ och H_4N samt $n = 3$ eller 4) och framställas genom att lösa zirkonyloxalat eller nyss utfäldt hydrat i alkali-bioxalat.

Amoniumsaltet, som kristalliserar i oktaëdrar, har jag erhållit, då en med amoniumoxalat försatt lösning af zirkoniumsulfat fick afdunsta.

Zirkonyltartrat: $2\text{ZrO} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4 + \text{aq.}$

Zirkonhydrat angripes, ehuru med svårighet, af en varm, koncentrerad vinsyrelösning; däremot äro vinsyrade alkalier utan inverkan. Sättes vinsyra till en lösning af ett zirkonsalt, bildas genast en amorf, hvit fällning, löslig i öfverskott af syror och än lättare af alkalier. Nära neutralisationspunkten, då vätskan är svagt sur af vinsyra, utfaller saltet ånyo. Vid behandling med varmt vatten löser sig genast större delen af tartratet, hvadan saltet togs på filtrum och uttvättades med kallt vatten, så länge det genomgångna innehöll klorväte, som uppkommit vid tartratets framställning ur oxikloriden. Filtratet gaf därefter vid fortsatt tvättning tydlig reaktion på vinsyra, till följe af den sönderdelande verkan som vattnet utöfvat. Efter långvarig tvättning var det fortfarande lösligt i alkalier. Vid torkning öfvergår det till en seg massa, som slutligen bildar glaslika bitar, olösliga i syror och alkalier. Vid analys visade sig sammansättningen af sålunda framställt, vid 100° torkadt salt vara: $2(2\text{ZrO} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4 + \text{ZrO}(\text{OH})_2) + 3\text{aq.}$

Analys. 1) 0,725 gr. salt lemnade vid glödning 0,385 gr. ZrO_2 .

2) 0,510 gr. salt gaf likaledes 0,2745 gr. ZrO_2 .

3) 0,5185 gr., som förbrändes med blykromat, lemnade 0,1005 gr. H_2O och 0,282 gr. CO_2 .

4) 0,617 gr. salt gaf likaledes 0,1255 gr. H_2O och 0,328 gr. CO_2 .

I procent:

Funnet:

Beräknadt:

	1	2	3	4	
ZrO_2	53,10	53,80	—	—	54,12
C	—	—	14,83	14,50	14,25
H	—	—	2,15	2,26	1,93.

Emellertid är det sannolikt att den normala zirkonylföreningen bildas vid fällning med vinsyra, ehuru den vid tvättning sönderdelas i vinsyra och ett basiskt salt af nämnda sammansättning. Men ej heller detta eger någon större beständighet; ty, då jag fortsatte tvättningen med kallt vatten, så länge filtratet vid afdunstning gaf tydlig reaktion på vinsyra, och analyserade den därvid erhållna återstoden, befans denna utgöras af ett än mera basiskt zirkonyltartrat: $\text{ZrO} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4 + \text{ZrO}(\text{OH})_2 + 5\text{aq}$.

Analys. 1) 0,363 gr., sålunda framställt salt, som torkats öfver svafvelsyra, förbrändes med kopparoxid. Därvid erhöles 0,12325 gr. H_2O och 0,1215 gr. CO_2 .

2) Vid glödgning lemnade 0,602 gr. salt af samma beredning 0,303 gr. ZrO_2 .

I procent:	Funnet:		Beräknadt:
	1	2	
ZrO_2	—	50,33	50,31
C	9,13	—	9,93
H	3,77	—	3,32.

I ett annat preparat, som äfven tvättats så länge att intet klorväte kunde påvisas i filtratet, erhöil jag, efter torkning vid 100° , 12,36 % C och 2,24 % H, under det ZrO_2 var = 49,36 %. Detta preparat var tydligen basiskt salt, där förlusten af vinsyra sträckt sig något längre än i det först nämnda saltet, men ej så långt som i det sista.

Med kaliumtartrat, hvaraf det basiska zirkonyltartratet löses, synes ingen kristalliserbar förening bildas.

Den förening, som erhålles då kaustiskt alkali löser zirkonyltartrat, är tydligen ett mycket basiskt salt. Då först beskrifna basiska zirkonyltartrat löses i kali, synes vätskan innehålla föreningen $\text{K}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4 + \text{ZrO} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4 + 2\text{ZrO}(\text{OH})_2$. Sedan den olösta delen af det i ringa öfverskott tillsatta tartratet affiltrerats, fick den klara lösningen afdunsta vid 50° . En genomskinlig, honungsgul, glasartad massa bildades, hvilken äfven efter intorkning löstes i vatten.

Analys. 0,454 gr. salt, som torkats vid 100° , glödgedes; den af zirkonjord och kaliumkarbonat bestående återstoden löstes i svafvelsyra; de blandade sulfaterna upphettades så starkt, att allt zirkoniumsalt sönderdelades. Efter behandling med vatten erhöles 0,242 gr. ZrO_2 och i filtratet 0,0895 gr. $\text{K}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{SO}_2$.

Det analyserade preparatet innehöll sålunda 53,30 % ZrO_2 och 10,66 % K_2O , och förhållandet mellan kalium och zirkonium var 1 : 1,84. Då zirkonjorden en vistkvarhåller kali, och den funna zirkonjordshalten sålunda blef för hög, men kalihalten för låg, är det sannolikt att förhållandet i verkligheten är 1 : 1,5, svarande mot nämnda formel.

Den plats, som på grund af atomvigten anvisats zirkonium i det naturliga systemet, öfverensstämmer väl med de egenskaper, som vi hos denna metall jämväl i dess föreningar kunnat iakttaga, och låter dess relationer till andra element tydligt framträda. MENDELEJEFFS fjärde grupp utgöres, som bekant, af de företrädesvis 4-atomiga elementerna C, Si, Ti, —, Zr, Sn, —, —, Pb och Th. Bland dessa kunna de två med lägsta atomvigten — C och Si — i förening med syre endast bilda syror (för så vidt kolet uppträder 2-atomigt är dess syreförening indifferent). Redan hos titan börja de basiska egenskaperna att göra sig gällande, så att denna metall liksom zirkonium, tenn och bly uppträder både såsom syre- och basbildare. Hos torium, det sista ledet inom gruppen, har förmågan att uppträda såsom negativ radikalbildare upphört. Söka vid ordna leden inom denna grupp efter de släktskaper, som de med hvarandra visa, synes zirkonium intaga en ganska egendomlig, man skulle kunna säga förmedlande ställning. Kisel, titan och tenn höra på det närmaste samman, och, i synnerhet de tvänne sistnämnda, visa en påfallande likhet med hvarandra, såsom i fluordubbelsalternas och oxidernas isomorfism, i alkalialternas löslighet och öfverensstämmande sammansättning, uppkomsten af metasyror vid metallernas oxidation med salpetersyra samt i förekomsten af lägre oxider, med motsvarande salter. — Å andra sidan är den konstant 4-atomiga torium ganska skarpt skild från dessa; med bly visar *den*, lika litet som öfriga hithörande metaller, ej någon större öfverensstämmelse.

Jag har redan förut varit i tillfälle att påpeka zirkoniums isomorfi med kisel, titan och tenn, sådan den visar sig i flere fluordubbelsalter samt i kristalliserad zirkonjord, zirkon, rutil och kassiterit. Då bland dessa ämnen titan kommer zirkonium närmast, om ej till atomvigt så i kemiska egenskaper, in-

skränker jag mig till att omnämna några andra likheter, som dessa båda metaller erbjuda, men beklagar att undersökningarna öfver titansyrans föreningar — den enda oxidationsgrad af titan som vid denna jämförelse kan ifrågakomma — äro så få, att min jämförelse kommer att inskränka sig till några enskilda fall; dessa visa emellertid ganska stora analogier. Såsom karakteristiskt för zirkonjorden ha vi funnit dess benägenhet att bilda basiska salter; ej endast normala zirkonylföreningar uppträda ytterst allmänt, utan ock basiska sådana. Titansyran visar samma egenskap i än högre grad. De af MERZ *) undersökta, vid närvaro af vatten beständiga, titansyreföreningarna äro alla basiska salter. Så sönderdelas den på torra vägen framställda tetrakloriden vid beröring med fuktig luft i saltsyra och löslig oxiklorid med sammansättningen $2\text{TiO}_{\text{Cl}}^{\text{OH}} + 7\text{aq.}$ Det genom titansyrehydratets kokning med koncentrerad svavelsyra uppkomna sulfatet har sammansättningen $\text{TiO} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{SO}_2$; då detta behandlas med vatten förlorar det så småningom sin svavelsyrehalt, på några procent när. Att titansyran i sina föreningar med syror företrädesvis bildar basiska salter, visar bland andra föreningar särskildt det ur sur lösning fälda fosfatet, som har sammansättningen $\frac{\text{TiO}}{\text{H}} \cdot \text{O}_3 \cdot \text{PO} + \text{aq.}$ och sålunda är analogt med det jämförelsevis starkt basiska zirkonarseniatet. Då härtill kommer, att både zirkonjorden och titansyran med alkali bilda kristalliniska föreningar af sammansättningen $\text{M}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{RO}$, finnas tillräckliga skäl att ställa de båda metallerna jämte hvarandra.

Torium är ej isomorf, hvarken med zirkonium eller något annat element. CLEVE har påvisat, att "nästan alla toriumsalter icke äro analogt sammansatta med motsvarande salter af de treatomiga metallerna yttrium, erbium samt cer, lantan och didym," hvilka emellertid i förhållande till de vanliga reaktionsmedlen visa, näst zirkonium, den största likheten med denna metall. Endast tvänne toriumföreningar af en mot zirkonylsalterna svarande sammansättning äro af CLEVE angifna, nämligen kiselfluoriden $\text{Th}_{\text{Fl}_4}^{\text{(OH)}_2} \cdot \text{SiFl}_2$ och det basiska tartratet $2\text{Th}(\text{O}_2 \cdot \text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4)_2 + \text{Th}(\text{OH})_4 + 5\text{aq.}^{**})$, men ingendera öfverensstämmer fullständigt med på samma sätt framställt zirkonsalt. De af CLEVE framställda trenne toriumfosfaterna äro — fränsedt vattenhalten — af samma konstitution

*) Journ. f. pr. Ch. 99, 155.

**) Bihang till Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandl. B. 2 N:o 6.

som de af mig beskrifna ortofosfaterna 1) och 3) samt pyrofosfatet. CLEVE anser sina salt i analogi med öfriga toriumföreningar vara föreningar af den 4-atomiga radikalen *torium*; mina äro däremot beskrifna såsom *zirkonyl*-föreningar.

Till de flesta toriumsalt finnes en motsvarande och på lika sätt framställbar zirkonylförening. Jag vill såsom exempel blott nämna, att under det zirkonhydrat torkadt vid 100° har sammansättningen $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, är toriumhydrat vid samma temperatur $\text{Th}(\text{OH})_4$; de analoga dubbelsalterna med platinaklorid äro $\text{ZrOCl}_2 + \text{PtCl}_4 + 12\text{aq.}$ och $\text{ThCl}_4 + \text{PtCl}_4 + 12\text{aq.}$; de ur vattenlösning kristalliserande enkla kloriderna äro $\text{ZrOCl}_2 + 8\text{aq.}$ och $\text{ThCl}_4 + 12\text{aq.}$; och slutligen är den slemmiga fällning, som bildas då ferrocyankalium blandas med de olika kloriderna, resp. $(\text{ZrO})_2 \cdot \text{Cy}_6\text{Fe}$ och $\text{Th} \cdot \text{Cy}_6\text{Fe}$. Då endast starkare syror bilda zirkoniumföreningar, är det bland dessa syrors salter, som man a priori kunde vänta att finna en fullständig motsvarighet. Emellertid hafva endast de kristalliserande dubbelsalterna med kaliumoxalat öfverensstämmande sammansättning: $\text{R}(\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2)_2 + 2\text{K}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 + 4\text{aq.}$ Den konstanta 4-atomigheten är dock så betecknande, och förhållandet till reaktionsmedel så likartadt, att vi måste anse zirkonium såsom föreningslänken mellan torium och öfriga till kiselns grupp hörande metaller.

Utan att däraf draga några slutsatser om hithörande elementers inbördes förhållande vill jag slutligen påpeka en egendomlig relation, som eger rum mellan de flesta af kolgruppens elementer:

$$\begin{array}{llll} \text{Sn} & 117,97 = \text{Zr} + \text{Si} (89,53 + 28,26) & & 117,79 \\ \text{Pb} & 206,95 = 2\text{Zr} + \text{Si} (179,06 + 28,26) & & 207,32 \\ \text{Th} & 233,95 = 2\text{Zr} + 2\text{Si} (2 \cdot 117,79) & & 235,58 \\ \text{och Zr} & 89,53 = \text{C} + \text{Si} + \text{Ti} (12 + 28,26 + 49,96) & & 90,22. \end{array}$$

Som bestämningarne af titanens atomvigt synnerligen illa öfverensstämma med hvarandra, kan den sistnämnda afvikelsen (90,22 istället för 89,53) vara skenbar *).

*) Samtliga atomvigtarna, utom Zr, äro hemtade ur CLARKE'S förut nämnda arbete "A recalculation of the atomic weights."



